



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE PENEIRAS MOLECULARES TIPO MCM-41 e AI-MCM-41, VIA PROCESSO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

Claudia Dourado Medeiros

Campina Grande - PB

2014

Cláudia Dourado Medeiros

DESENVOLVIMENTO DE PENEIRAS MOLECULARES TIPO MCM-41 e AI-MCM-41, VIA PROCESSO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Bianca Viana de Sousa

Campina Grande - PB

2014

Cláudia Dourado Medeiros

DESENVOLVIMENTO DE PENEIRAS MOLECULARES TIPO MCM-41 e AI-MCM-41, VIA PROCESSO HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

Dissertação aprovada em: 02/ 04 / 2014

EXAMINADORES

**Prof^ª. Dr^ª. Bianca Viana de Sousa
Orientadora (CCT/UAEQ/UFCG)**

**Pesquisadora Dr^ª. Antonielly dos Santos Barbosa
Examinadora Interna (CCT/UAEQ/UFCG)**

**Prof. Dr. José Jailson Nicácio
Examinador Interno (CCT/UAEQ/UFCG)**

**Prof^ª. Dr^ª. Ligia Maria Ribeiro Lima
Examinadora Externa (DESA/UEPB)**

Campina Grande - PB

2014

AGRADECIMENTOS

- ✓ A **Deus**, por ter me abençoado durante toda a minha vida, e ter me dado forças para superar os obstáculos e dores encontrados durante a caminhada ate chegar ao objetivo final.
- ✓ Aos meus pais, Norma e Jonas, pelo amor, carinho e incentivo, por serem o meu porto seguro em todos os momentos difíceis vividos, sem vocês não teria conseguido essa vitória.
- ✓ Ao meu esposo, Severo Junior, pelo companheirismo, amor, paciência, dedicação e força concedida durante toda essa jornada.
- ✓ A minha filha Stela, estrela que ilumina minha vida, meu ar, meu tudo. Te amo filha!
- ✓ A minha orientadora, professora Bianca Viana, pela amizade, apoio e ensinamentos que servirão para toda a minha vida e principalmente pela confiança depositada em mim.
- ✓ A todos os meus companheiros de laboratório, em especial à Carlos Eduardo, Deivid, Everton, Isabela, José Otávio, Wanessa, pela ajuda indispensável durante toda a pesquisa.
- ✓ Ao CAPES pela bolsa REUNI concedida.
- ✓ E para finalizar, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

RESUMO

As peneiras moleculares mesoporosas possuem um arranjo hexagonal de mesoporos com diâmetros de poros que variam de 2 a 10 nm, possuindo assim uma área superficial elevada. A adição de um metal a sua estrutura tem como função gerar a acidez ao material o tornando mais reativo, aumentando assim a possibilidade do seu uso como catalisador na indústria do petróleo. Atualmente, um dos problemas encontrados pelos pesquisadores para obtenção desse tipo de peneira, é o longo tempo de formação das estruturas. No presente trabalho as peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 e Al-MCM-41 foram sintetizadas utilizando dois processos hidrotermais, a tradicional e por micro-ondas, com o objetivo principal de reduzir o tempo de síntese do material. A peneira molecular MCM-41 foi sintetizada utilizando o processo hidrotermal tradicional, 100 °C por 48 horas, como também utilizando o processo hidrotermal de micro-ondas através de três metodologias, adotando diferentes tempos e temperaturas. Tomando como base os resultados obtidos com as sínteses da peneira molecular MCM-41 por meio do método hidrotermal de micro-ondas, os mesmos métodos foram aplicados para a peneira molecular Al-MCM-41 nas mesmas condições de tempo e temperatura. Através dos difratogramas foi possível perceber que a estrutura hexagonal foi formada. Verificou-se que o melhor tempo de síntese da Al-MCM-41 se deu com 60 minutos a 130 °C. A partir destes dados, foram realizadas novas sínteses, reduzindo o tempo gradativamente. Os resultados das análises de DRX, MEV e FTIR comprovam que as peneiras moleculares mesoporosas foram formadas, sendo possível identificar sua estrutura e morfologia. Os melhores resultados de síntese para as peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 e Al-MCM-41, foram nos tempos 60 e 40 minutos e temperatura de 130 °C, respectivamente.

Palavras-Chave: MCM-41, Al-MCM-41, Micro-ondas.

ABSTRACT

The mesoporous molecular sieves have a hexagonal arrangement of mesopores with pore diameters ranging from 2 to 10 nm, which implies in a high surface area. The addition of a metal into these structures has the function of generating acidity in the material making it more reactive, increasing the possibility of using it as a catalyst into the oil industry. Nowadays, one of the problems found by researches to obtain these type of molecular sieves is the long time of structure formation taken by these materials. In this study, the mesoporous molecular sieves MCM - 41 and Al -MCM -41 were synthesized using two traditional microwave, with the primary goal of reducing the time of synthesis of the material hydrothermal processes. The molecular sieve MCM -41 was synthesized using the traditional hydrothermal process 100 °C for 48 hours , as well as hydrothermal process using microwave by three methods , adopting different times and temperatures . Based on the results obtained with the synthesis of molecular sieve MCM -41 by hydrothermal microwave method, the same methods were applied to the molecular sieve Al -MCM -41 under the same conditions of time and temperature. Through the DRX patterns was observed that the hexagonal structure was formed. It was found that the best time of synthesis of Al- MCM-41 was given 60 minutes at 130 °C. From these data, new syntheses were carried out by reducing the time gradually. The results of DRX, MEV and FTIR show that the mesoporous molecular sieves were formed, it is possible to identify their structure and morphology. The best results for the synthesis of mesoporous molecular sieves MCM - 41 and Al -MCM -41, were at times 60 and 40 minutes and temperatures of 130 °C, respectively.

Key words: MCM-41, Al-MCM-41, Microwave

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Desenho esquemático da rede de uma estrutura zeolítica.	14
Figura 2 – Unidades primárias de construção.....	15
Figura 3 – Representação dos tipos de surfactantes.	18
Figura 4 – Algumas organizações dos surfactantes.....	19
Figura 5 – Sequência de fases de um sistema surfactante-água.....	20
Figura 6 – Estrutura molecular MCM-41.	23
Figura 7 – Mecanismo de formação da MCM-41.	24
Figura 8 – Esquema da estrutura da Al-MCM-41 e sua rede de aluminosilicatos.	25
Figura 9 – Espectro eletromagnético.....	26
Figura 10 – Princípio de funcionamento de micro-ondas (rotação de dipolos).....	27
Figura 11 – Diagrama de blocos da síntese da peneira molecular MCM-41.....	30
Figura 12 – Diagrama de blocos da síntese da peneira molecular Al- MCM-41.....	32
Figura 13 – Difractogramas da peneira molecular MCM-41: processo hidrotérmal tradicional (a) e de micro-ondas, (b) método 1, (c) método 2 e (d) método 3.....	36
Figura 14 – Difractogramas da peneira molecular Al-MCM-41: processo hidrotérmal tradicional (a) e de micro-ondas, (b) método 1, (c) método 2 e (d) método 3.....	39
Figura 15 – Difractogramas da peneira molecular Al-MCM-41, (a) métodos 04, (b) método 05 e (c) método 06.	42
Figura 16 – Microscopia eletrônica de varredura para o material MCM-41 calcinada. (a) Método 01, (b) Método 02 e (c) Método 3	44
Figura 17 – Microscopia eletrônica de varredura para o material Al-MCM-41 calcinada. (a) Método 1, (b) Método 2, (c) Método 3, (d) Método 04, (e) Método 5 e (f) método 7	45
Figura 18 – Espectros no infravermelho obtidos para a MCM-41. (a) Método 1, (b) Método 2.	47
Figura 19 – Espectros no infravermelho obtidos para a Al-MCM-41. (a) Método 3, (b) Método 4, (c) Método 5 e (e) Método 6.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tempos de síntese comparando Método de Micro-ondas com Método Hidrotermal.....	28
Tabela 2 – Metodologia para o tratamento com micro-ondas da MCM-41.....	30
Tabela 3 – Metodologia para o tratamento com micro-ondas da Al-MCM-41.	31
Tabela 4 – Otimização do tempo no tratamento com micro-ondas da Al-MCM-41. ...	32
Tabela 5 – Propriedades estruturais das amostras de MCM-41.	38
Tabela 6 – Propriedades estruturais das amostras de Al-MCM-41.....	41
Tabela 7 – Propriedades estruturais das amostras de Al-MCM-41 métodos 3, 4, 5 e 6.	43

LISTA DE SIGLAS

Al-MCM-41 – Estrutura mesoporosa hexagonal formada a partir de silicatos contendo Alumínio

BET – Brunauer, Emmett e Teller, autores da metodologia. Equação para o cálculo de área superficial específica de sólidos porosos

CERTIBIO – Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais

CETENE – Centro de Tecnologia Estratégica do Nordeste

CMC – Concentração Micelar Crítica

CTABr – Brometo de Cetiltrimetilamônio

DRX – Difractometria de Raio-X

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

IV – Infravermelho

MCM-41 – Matriz de Composição da Móbil nº41

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

TEOS – Tetraetilortosilicato

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

UPC – Unidade Primária de Construção

USC – Unidade Secundária de Construção

UTC – Unidade Terciária de Construção

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS	13
1.1.1	<i>Objetivo geral</i>	13
1.1.2	<i>Objetivos Específicos</i>	13
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1	ZEÓLITAS E PENEIRAS MOLECULARES	14
2.2	PROPRIEDADES DAS PENEIRAS MOLECULARES	17
2.2.1	<i>Capacidade Catalítica</i>	17
2.2.2	<i>Capacidade de Troca Iônica</i>	17
2.2.3	<i>Capacidade de Adsorção</i>	17
2.3	MECANISMO DE FORMAÇÃO DAS PENEIRAS MOLECULARES	18
2.4	PARÂMETROS DE SÍNTESE PARA PENEIRAS MOLECULARES.....	21
2.4.1	<i>Composição da Mistura Reacional</i>	21
2.4.2	<i>Fonte de Si e Al para Al-MCM-41</i>	21
2.4.3	<i>pH do Meio Reacional</i>	22
2.4.4	<i>Influência da Água</i>	22
2.4.5	<i>Temperatura de Cristalização</i>	22
2.4.6	<i>Tempo de Cristalização</i>	23
2.8	PENEIRAS MOLECULARES DO TIPO MCM-41 E AL-MCM-41.....	23
2.9	PROCESSO HIDROTERMAL DE MICRO-ONDAS	25
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1	MATERIAIS	29
3.2	MÉTODOS.....	29
3.2.1	<i>Síntese da Peneira Molecular MCM-41</i>	29
3.2.2	<i>Síntese da Peneira Molecular Al-MCM-41</i>	31
3.2.3	<i>Técnicas de Caracterização</i>	33
3.2.3.1	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	33

3.2.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
3.2.3.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)	35
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	CARACTERIZAÇÕES	36
4.1.1	<i>Difratometria de Raios X (DRX)</i>	36
4.1.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	44
4.1.3	<i>Espectroscopia de Adsorção na Região do Infravermelho (FTIR)</i>	46
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	52
7.	REFERÊNCIAS	52
	ANEXOS	58
	ANEXO I – Planilha de cálculo para a preparação da peneira molecular mesoporosa MCM-41.....	58
	ANEXO II – Planilha de cálculo para a preparação da peneira molecular mesoporosa AI- MCM-41.....	59

1. INTRODUÇÃO

Os catalisadores possuem um papel de extrema importância na indústria química, uma vez que quase todas as reações numa planta são mediadas por estes. Nos últimos anos, na maioria dos processos químicos faz-se o uso de fases homogêneas, mas atualmente grandes esforços tem se concentrado na síntese e utilização de catalisadores heterogêneos. Por formar duas fases com a mistura reacional, esses catalisadores simplificam o processo de sua separação, evitando a formação de correntes poluentes além de facilitar sua reutilização. Nesse cenário, materiais porosos vêm sendo estudado e largamente empregados nas indústrias.

De acordo com a IUPAC, materiais porosos são divididos em três classes: microporosos (tamanho de poros menor que 20 Å), mesoporosos (tamanho de poros entre 20 e 500 Å) e macroporosos (tamanho de poros maiores que 500 Å). Peneiras moleculares como as zeólitas (microporosos) são amplamente usadas em reações de catálise ácidas para produção de combustíveis, petroquímica e química fina (FASOLO, 2006). Porém suas aplicações são restritas, devido às limitações do tamanho do seu poro.

A síntese de novos materiais, como peneiras moleculares, vem sendo uma área de pesquisa em grande expansão, com o objetivo principal de obter materiais para aplicações específicas, permitindo focalizar suas aplicações na produção de insumos e produtos importantes para uso na petroquímica.

Peneiras moleculares do tipo MCM-41 são exemplos desses novos materiais. Descobertas por (BECK *et al.*,1992), são materiais paracristalinos com áreas superficiais de até 1400 m².g⁻¹, com poros aproximadamente cilíndricos organizados em arranjos periódico.

A adição de alumínio ou outros cátions trivalentes na estrutura do MCM-41 torna-o mais ativo cataliticamente em reações de craqueamento, isomerização e hidrocraqueamento (LIEPOLD *et al.*,1996).

Atualmente, um dos problemas encontrados pelos pesquisadores para obtenção desse tipo de peneiras, é o longo tempo de formação das estruturas. Na tentativa de minimizar este problema, pesquisadores reportaram aos efeitos de micro-ondas. Esse método cria um campo eletromagnético ao quais materiais não transparentes, através da rotação de dipolos e/ou migração iônica, acabam gerando calor e aquecendo. Esse aquecimento que se inicia no interior do material e que é

passado de molécula a molécula, resulta em uma nucleação homogênea, além de possuir a vantagem maior de diminuir o tempo de cristalização quando comparado com o processo tradicional. O único fator preocupante na utilização desse método é que a altas temperaturas, como nas utilizadas nos micro-ondas, o produto formado pode sofrer decomposição.

Neste trabalho estudou-se a síntese da MCM-41 e Al-MCM-41 pelo método hidrotérmico tradicional e pelo método hidrotérmico de micro-ondas, a fim de otimizar os parâmetros de síntese como tempo, temperatura e conseqüentemente gasto energético.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo desenvolver peneiras moleculares do tipo MCM-41 e Al-MCM-41, utilizando novas rotas de síntese, através do método hidrotermal tradicional e por micro-ondas, visando a otimização do processo de síntese.

1.1.2 *Objetivos Específicos*

- Sintetizar as peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e Al-MCM-41.
- Otimizar o tempo de síntese.
- Ativar as peneiras moleculares mesoporosas através do processo de calcinação para remoção do direcionador.
- Caracterizar as peneiras moleculares por meio das técnicas de Difractometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de adsorção na região do infravermelho (FTIR).

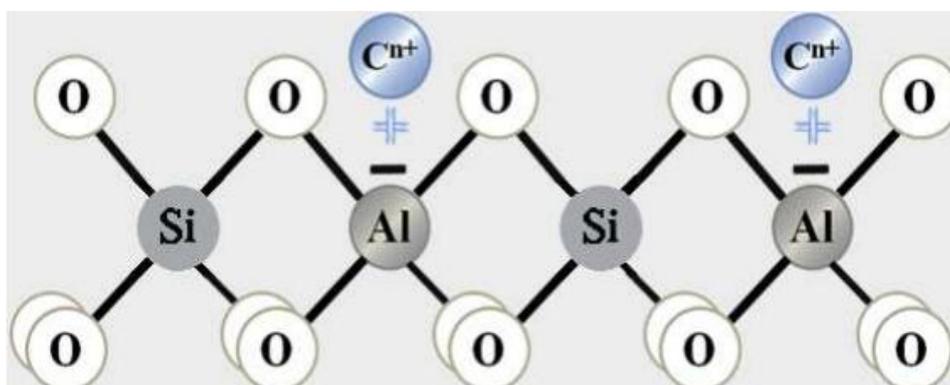
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ZEÓLITAS E PENEIRAS MOLECULARES

Em 1756, o mineralogista sueco Freiherr Axel Frederick Cronstedt, teve seu primeiro contato com um material silicatado que, quando submetido a aquecimento, começava a saltitar. Os termos *zéo* e *lithos*, oriundos do idioma grego, cujo significado literal seria “pedra que ferve” foram escolhidos para nomear tal mineral e criar a palavra zeólita (TSCHERNICH, 1992). Zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos, cujo arranjo estrutural é composto por um esqueleto formado pela combinação tridimensional de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , unidos entre si através de átomos de oxigênio (BREK, 1974).

Nessa combinação estrutural, devido aos átomos de alumínio e silício coordenarem-se de forma tetraédrica com átomos de oxigênio, gera-se em torno do átomo de alumínio uma carga negativa a qual é contrabalançada por cátions extra-estruturais de diferentes tipos ou valências, Escobar *et al.* (2000), como exemplificado na Figura 1. Os conceitos modernos de substituição iônica e de troca catiônica admitem que os cátions substituam-se livremente um pelo outro, numa mesma espécie de zeólita sendo que a única restrição diz respeito ao balanço de carga. Assim, numa determinada espécie, 2Na^+ pode substituir 1Ca^{2+} , ou 2NH_4^+ substituir 1Si^{2+} (NÉLIO *et al.*, 2008).

Figura 1. Desenho esquemático da rede de uma estrutura zeolítica

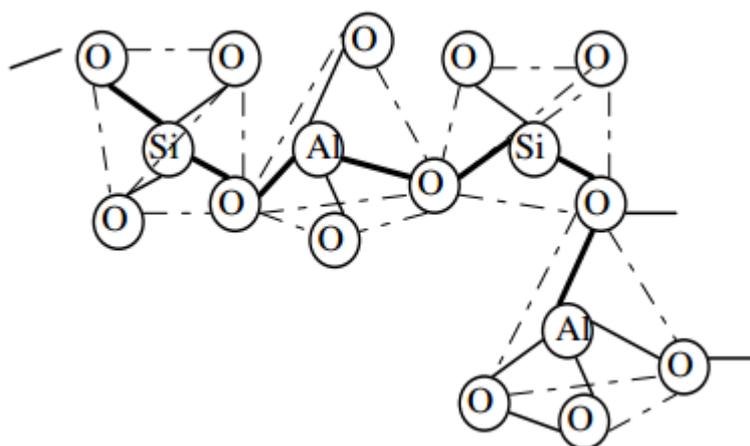


Fonte: GOMES (2011).

A estrutura da zeólita apresenta canais e cavidades interconectados de dimensões moleculares, nas quais se encontram íons de compensação, molécula de água ou outros adsorventes e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere a zeólita uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa (GIANNETO, 1990). Essa estrutura permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos seus poros. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um valor crítico, que varia de uma zeólita para outra (LUZ, 1995).

A unidade básica de construção das zeólitas (unidade primária de construção – UPC) está relacionada a uma configuração tetraédrica de quatro átomos de oxigênio ligados a um átomo central, geralmente sendo Si ou Al, como mostrado na Figura 2. As UPC's podem se combinar entre si formando as unidades secundárias de construção (USC), que por sua vez podem se combinar originando as unidades terciárias de construção (UTC), isto é, o material zeolítico. Dependendo de como seja tais combinações, pode-se obter diferentes zeólitas, possuindo propriedades distintas (MACEDO, 2007).

Figura 2. Unidades primárias de construção.



Fonte: FILHO (2011).

O arranjo das unidades estruturais no esqueleto das zeólitas resulta na geração de poros e cavidades de dimensões variadas, responsáveis pelo peneiramento molecular e os efeitos de confinamento durante a adsorção de moléculas (OLIVEIRA, 2002) e com base no tamanho desses poros, surge a

classificação: poros pequenos ($< 4 \text{ \AA}$), médios ($4 - 6 \text{ \AA}$), grandes ($6 - 8 \text{ \AA}$) ou super grandes ($> 8 \text{ \AA}$) (LUNA, 2001). Uma outra classificação que pode ser adotada e com relação ao sistema de poros, podendo ser uni, bi ou tridimensional. A possibilidade de bloqueio dos canais está diretamente relacionada com o tipo de sistema poroso, sendo que para o sistema tridimensional as moléculas do(s) reagente(s) tem maior movimentação nos canais da zeólita quando comparadas com o sistema unidimensional, por exemplo (ARENDS *et al.*, 1997).

Mesmo ainda sendo um material utilizado em larga escala, a utilização das zeólitas, no entanto, estava restrita a processos em que moléculas pequenas estavam envolvidas devido ao tamanho de seus poros, de até cerca de 16 \AA (GERCES, 1996). Em 1990, Yanagisawa e colaboradores, sintetizaram a Na-Kanemita e submetem-na à troca iônica com surfactante catiônico do tipo alquiltrimetilamônio. Com um tratamento térmico, as camadas de silicato condensaram-se parcialmente e formaram uma estrutura hexagonal de canais monodimensionais com tamanho uniforme. Os poros tinham diâmetros variáveis e podiam atingir até $4,2 \text{ nm}$; eles eram gerados quando a fase orgânica era removida por calcinação. Esses materiais hexagonais, apesar de sua larga distribuição de poros, podem ser considerados precursores dos materiais mesoporosos sintetizados pelos pesquisadores da Mobil Oil em 1992 (CORMA, 2003). Essa nova família foi denominada de M41S. Fazem parte dessa família as peneiras moleculares MCM-41, MCM-48, MCM-50 (BECK *et al.*, 1992), sendo a MCM-41 a mais pesquisada.

As peneiras moleculares são puramente materiais sintéticos cristalinos e sólidos, dotados de características de adsorção seletiva, conforme o tamanho dos poros uniformes da estrutura, além de uma alta capacidade de adsorção de substâncias polares de baixa concentração (BECK *et al.*, 1992).

Tais peneiras são sintetizadas a partir de um processo de cristalização em condições cuidadosamente controladas, como pressão, tempo e temperatura até o controle dos níveis de cristalização, do pH, das fontes de silício e alumínio, da agitação e ordem de adição dos reagentes (GIANNETTO, 1990).

Atualmente a família das peneiras moleculares abriga aluminiofosfatos, metaloaluminiofosfatos, silicoaluminiofosfatos, germanatos, estanatos, metalossilicatos, aluminiogermanatos e muitas outras composições (SOUSA, 2009).

Essas estruturas são materiais porosos que permitem difusões seletivas de moléculas em seu espaço intracristalino (OLIVEIRA *et al.*, 2003).

2.2 PROPRIEDADES DAS PENEIRAS MOLECULARES

2.2.1 *Capacidade Catalítica*

As peneiras moleculares são catalisadores eficientes porque a aproximação forçada entre moléculas reagentes sob a influência dos fatores potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e/ou cavidades, provoca o abaixamento da energia de ativação necessário ao fenômeno da catálise (BOND, 1987).

2.2.2 *Capacidade de Troca Iônica*

Tal capacidade é determinada pela presença dos cátions de compensação da carga dos tetraedros de alumínio no interior da peneira, outros metais podem substituir o alumínio. Logo, a capacidade de troca pode ser modificada variando a razão Si/Al da peneira, aumentando ao diminuir esta relação. E também depende em maior grau da relação carga/raio dos cátions presentes no interior e dos que se pretende trocar (BEKUM *et al.*, 1991). Em troca iônica, as cargas dos íons positivos ou negativos presentes na estrutura do mineral são compensadas pelas cargas dos metais em solução que passam para fase sólida. A afinidade dos materiais trocadores de íons está relacionada com a carga e o tamanho dos íons em solução. O poder de troca de um cátion será maior, quanto maior for sua valência e menor sua hidratação. A força com que um íon é atraído é proporcional à sua carga iônica e por consequência, íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material (AGUIAR, 2002).

2.2.3 *Capacidade de Adsorção*

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção (MASEL, 1996). No caso das zeólitas, sua estrutura microporosa proporciona a estas uma grande área superficial, estando

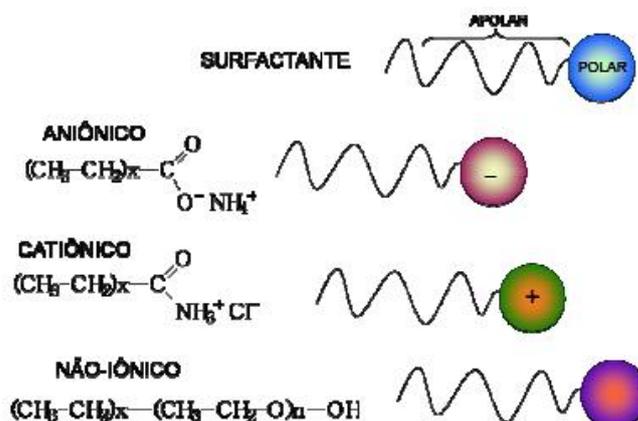
os canais e cavidades distribuídos uniformemente, o que possibilita a adsorção seletiva de moléculas de diferentes tamanhos em função da dimensão dos canais. A composição química, a razão Si/Al, determina o grau de hidrofobicidade/hidrofilicidade, sendo mais hidrofóbicas quanto menor é a quantidade de alumínio, que também contribui para a adsorção seletiva das moléculas com tamanho comparáveis em função da sua polaridade. Há, também, a possibilidade de modificar esta capacidade de adsorção segundo o cátion presente no interior da estrutura zeolítica (OLIVEIRA, 2002).

2.3 MECANISMO DE FORMAÇÃO DAS PENEIRAS MOLECULARES

Materiais mesoporosos ordenados podem ser preparados por uma variedade de procedimentos e sobre uma extensa faixa de composições, usando-se para isso vários direcionadores de estruturas (*templates*) diferentes. Os *templates* orgânicos mais utilizados são: surfactantes (catiônicos, aniônicos e neutros), *templates* poliméricos (copolímeros em bloco, dendrímeros e látex) e sistemas biológicos (proteínas, polissacarídeos, bactérias e vírus) (SOUSA, 2009).

A molécula surfactante é composta por duas regiões, a hidrofílica e a hidrofóbica. A região hidrofílica é chamada de grupo principal ou “cabeça” e a região hidrofóbica é chamada de “cauda”, que é composta por hidrocarbonetos. Existem vários tipos de surfactantes, dentre os principais estão os não-iônicos, estes surfactantes estão representados na Figura 3 (SOLER-LLLIA *et al.*, 2002; HOFFMANN, 2006).

Figura 3. Representação dos tipos de surfactantes.

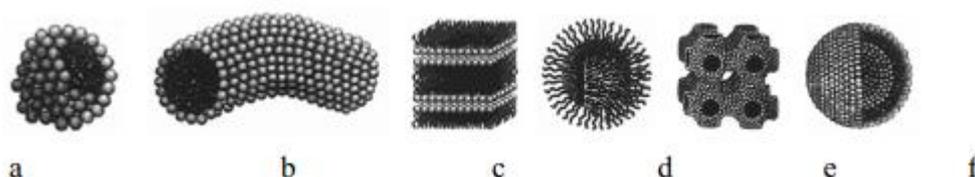


Fonte: SALIBA (2009).

Além desses tipos, existem os surfactantes anfóteros, que são substâncias que, dependendo do pH da solução e da sua estrutura, podem se comportar tanto como surfactantes aniônicos (altos valores de pH), catiônicos (baixos valores de pH) ou espécies neutras (SILVA, 2009).

Essa estrutura é conhecida como anfifílica. Moléculas anfifílicas se auto-organizam em uma variedade de estruturas. A forma mais simples dessas estruturas é a micela. Micelas são agregados moleculares possuindo ambas as regiões estruturais, hidrofílica e hidrofóbica, que dinamicamente se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de uma determinada concentração micelar crítica (CMC), formando grandes agregados moleculares de dimensões moleculares coloidais. Esses agregados coloidais podem apresentar diferentes microestruturas: esféricas, cilíndricas, planares. Algumas estruturas de agregados micelares são apresentados na Figura 4.

Figura 4. Organizações dos surfactantes: a) esfera; b) cilindro; c) bicamada planar; d) micela invertida; e) fase bicontínua; f) lipossomo.



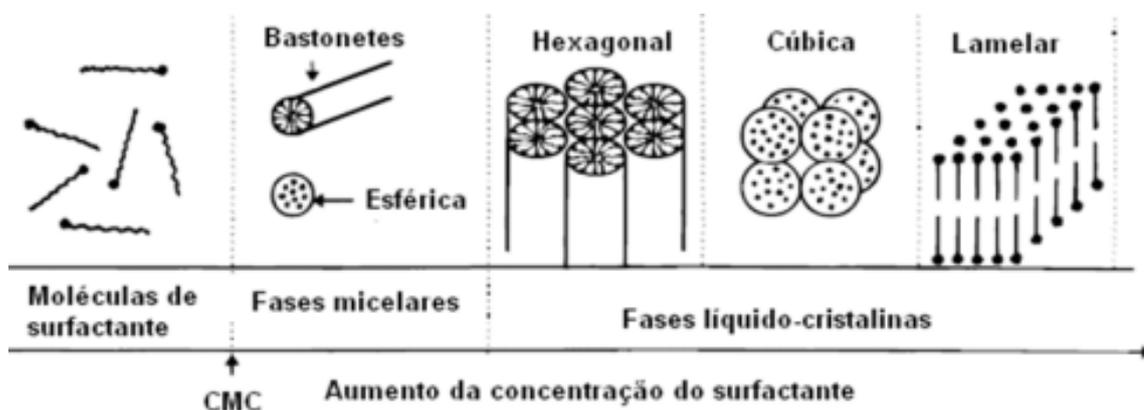
Fonte: SALIBA (2009).

Em concentrações determinadas, os surfactantes organizam-se em micelas quando estão em solução. Fatores muito importantes, como pH, a razão entre a cabeça e a cauda do surfactante, a temperatura, a carga, fazem com que essas micelas tenham formas diferenciadas, como já mostrado acima (SOLER-LLLIA *et al.*, 2002; HOFFMANN, 2006). A formação das micelas é fortemente dependente da solubilidade do tensoativo a uma determinada temperatura conhecida como “temperatura Kroff”, na qual o tensoativo é suficientemente solúvel para poder formá-las. Essa solubilidade também é influenciada pelo tipo de solvente utilizado, isto é, se o solvente é polar ou apolar (FASOLO, 2006). O empacotamento das moléculas surfactantes é determinado pelo equilíbrio entre três forças: a tendência da cadeia

alquílica de minimizar seu contato com a água e maximizar suas interações orgânicas; as interações coulombianas entre os grupos hidrofílicos; e as energias de solvatação (MIRANDA, 2011).

Para um sistema binário surfactante-água à medida que a concentração do surfactante aumenta, as moléculas se agregam para formar micelas. O aumento da concentração pode promover transições na morfologia dos agregados e fases líquido-cristalinas podem ser verificadas em soluções ainda mais concentradas (LAWRENCE, 1994). A Figura 5 retrata a sequência de fases de um sistema binário surfactante-água em função da concentração do surfactante.

Figura 5. Sequência de fases de um sistema surfactante-água.



Fonte: Baseado em LAWRENCE (1994).

Após a formação das micelas, as reações de hidrólise e condensações dos precursores inorgânicos ocorrem sobre esses moldes, originando então a sílica mesoestruturada. A interação das micelas com a sílica é relativamente fraca e a retirada do molde pode ser feita com certa facilidade através de tratamento térmico, obtendo-se então como material final a sílica mesoporosa (SALIBA, 2009).

Já os copolímeros são formados pela combinação de dois ou mais blocos de polímeros unindo cabeça à cauda por interações covalentes (GONÇALVES, 1993). Eles possuem uma tendência de se auto-organizar quando dissolvidos em um solvente seletivo, que é um bom solvente para apenas um dos blocos. Dessa forma, micelas de copolímero em bloco são agregados que possuem propriedades semelhantes às das micelas formadas por surfactantes de baixa massa molar (SALIBA, 2009).

2.4 PARÂMETROS DE SÍNTESE PARA PENEIRAS MOLECULARES

Existe um numero grande de variáveis que podem influenciar a síntese de uma peneira molecular, que podem ir desde a natureza de um reagente ao tipo de reator utilizado.

2.4.1 Composição da Mistura Reacional

Um fator importante na síntese de peneiras moleculares é a escolha dos reagentes específicos para a síntese desejada. Alguns compostos podem ser acrescentados ao gel: alcalinos ou alcalinos terrosos, na forma de óxidos hidróxidos ou sais; amônia ou sais de amônio, compostos alquilaminas ou alquilamonios. Esses compostos atuam na síntese como fonte de íon OH^- , contra-íons da estrutura aniônica formada, ou agente direcionador de estrutura (NAGY *et al.*, 1998).

O direcionador é o agente que orienta a estrutura durante a síntese, pois a mesma é constituída ao redor dele.

A cristalização de uma peneira molecular, a partir de uma solução, ocorre via passos sequenciais de nucleação da fase ou fases, ditadas pela composição da solução, seguido pelo crescimento dos núcleos para tamanhos maiores e incorporação de material a solução. A nucleação e a razão do crescimento de cristais são coordenadas pelas forças relacionada a supersaturação (THOMPSON, 2001).

Existem dois tipos de nucleação: a homogênea e a heterogênea. A primeira é formada a partir de uma solução supersaturada homogênea, exemplo disso é quando resfriamos lentamente um líquido puro abaixo do seu ponto de solidificação, onde numerosos núcleos homogêneos são criados pelos átomos em movimento lento, ligando-se em uma forma cristalina. E, a segunda forma, ocorre quando existe uma interface sólida presente na fase líquida que auxilia na nucleação.

2.4.2 Fonte de Si e Al para Al-MCM-41

Os catalisadores sintetizados tiveram sua composição molar baseada em fontes de silício e alumínio. Geralmente fontes são alcalinas, pois servem como cátions de compensação. A fonte de alumínio pode ser uma fonte sólida ou em

suspensão coloidal que favorece ao agrupamento desse elemento com a sílica, como se observa na estrutura de argilas (GIANNETTO, 1990).

2.4.3 pH do Meio Reacional

A alcalinidade em uma síntese é um dos mais importantes parâmetros para o controle da cristalização. As zeólitas são habitualmente sintetizadas na presença de uma fase gel amorfa. A solubilidade desse gel também depende da alcalinidade, isso assegura a supersaturação para o processo de nucleação e crescimento (LECHERT, 2001).

2.4.4 Influência da Água

Essencial na mistura reacional de uma peneira molecular, sua presença é notada em qualquer que seja a síntese realizada.

Além de diminuir a viscosidade do meio reacional aumentando a quebra das ligações Si-O-Si. Possui também um importante papel para que se complete a formação dos canais e das cavidades de uma peneira molecular, permitido devido suas interações com os cátions e com os elementos estruturais da mesma e sua estabilidade termodinâmica.

2.4.5 Temperatura de Cristalização

A temperatura de cristalização de um material é uma das etapas fundamentais na formação da estrutura desejada, pois é a fase onde a estrutura espacial dos catalisadores é formada. Para peneiras moleculares essa temperatura de cristalização é compreendida entre a temperatura ambiente e 300 °C.

No entanto o domínio da temperatura dependerá da peneira molecular a ser sintetizada. Materiais que possuem diâmetros de poros ~20-500 Å (mesoporos) são formadas em baixas temperaturas, em torno de 100 °C. A velocidade em que a temperatura fina é alcançada pode ser em alguns casos muito importante (GIANNETTO, 1990).

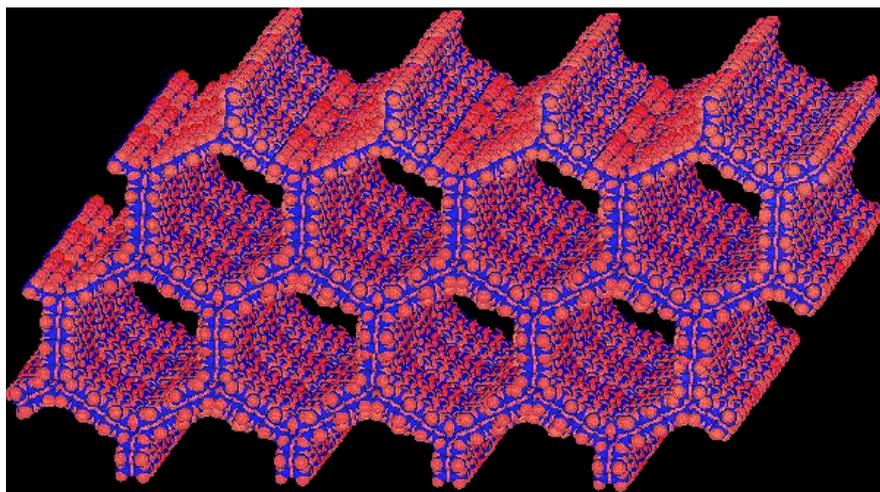
2.4.6 Tempo de Cristalização

Esta variável está intimamente ligada ao tipo de catalisador que se deseja sintetizar, bem como as condições de operações escolhidas. Em determinadas temperaturas para a realizações da reação, tempo de cristalização pode variar de alguns minutos à vários meses (GIANNETTO, 1990).

2.8 PENEIRAS MOLECULARES DO TIPO MCM-41 E AL-MCM-41

Um dos membros mais importantes da família M41S é o MCM-41, pois este apresenta um arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais com diâmetro que varia de 2-10 nm, uma estabilidade térmica adequada, volume de poros alto e área superficial acima de $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Como ilustrado na Figura 6.

Figura 6. Estrutura molecular MCM-41.



Fonte: Mobil Oil Corp.

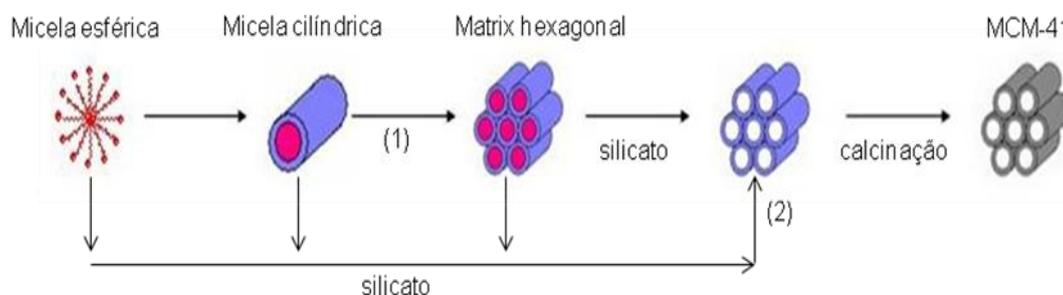
O uso da peneira molecular MCM-41 vem atraindo grande atenção devido a sua síntese ser de fácil execução, o baixo custo e a facilidade de obtenção dos reagentes necessários e além das suas excelentes propriedades catalíticas, como: tamanho de poro, seletividade a reagentes e produtos, apresenta estabilidade hidrotérmica (SOUSA, 2009).

A peneira molecular MCM-41 é sintetizada na presença de um agente direcionador e de uma fonte de silício. Utiliza-se um agente mineralizador (solução de hidróxido de sódio ou amônio) para dissolver a fonte de silício e formar os íons silicato. Na presença das microemulsões micelares do direcionador, os ânions se

difundem pelas superfícies micelares, devido a atrações eletrostáticas, formando a superfície da MCM-41 (CHEN *et al.*, 1993).

O primeiro caminho para a síntese é a formação de uma estrutura micelar em forma de bastão, a qual em uma segunda etapa formaria o arranjo hexagonal dos bastões, seguido pela incorporação de um material inorgânico (sílica, sílica-alumina ao redor da estrutura tubulares) (CASTRO, 2009). A Figura 7 abaixo representa esse caminho.

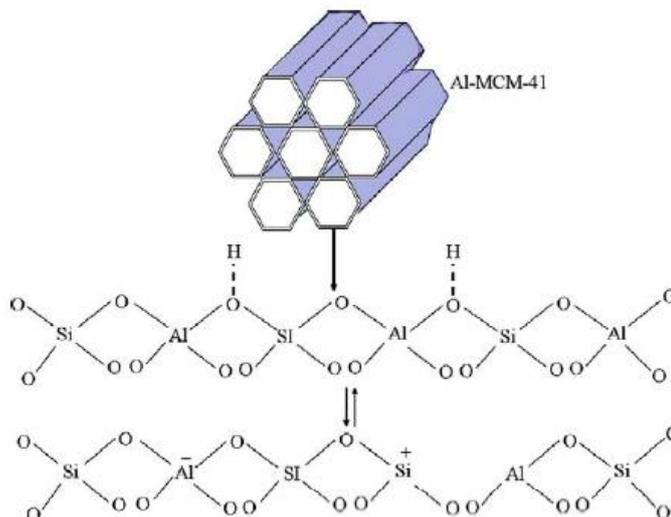
Figura 7. Mecanismo de formação da MCM-41 : (1) Mecanismo iniciado por cristais líquidos ; (2) mecanismo iniciado por ânions silicato.



Fonte: www.chemie.uni-kl.de/forschung/ac/thiel/forsch1_ehtml

A MCM-41 apresenta muitas vantagens sobre as zeólitas no seu uso como catalisadores onde estão envolvidos compostos apresentando moléculas relativamente grandes. Como a superfície deste material é constituída por sílica que não apresenta carga elétrica, para sua utilização como catalisador é necessário a funcionalização da mesma (CORMA, 1995). Os métodos de funcionalização de materiais de sílica mesoporosa incluem principalmente a dopagem estrutural e a modificação da superfície. Muitos tipos de íons metálicos, tais como Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Ga^{3+} , têm sido introduzidos ao quadro de sílica mesoporosa diretamente no processo hidrotermal, gerando sítios ativos tais como sítios ácidos (CAI *et al.*, 2011). Para isto, incorpora-se alumínio na estrutura da MCM-41 formando a Al-MCM-41, como mostrado na Figura 8.

Figura 8. Esquema da estrutura da Al-MCM-41 e sua rede de aluminossilicatos.



Fonte: NAIK *et al.*,(2010).

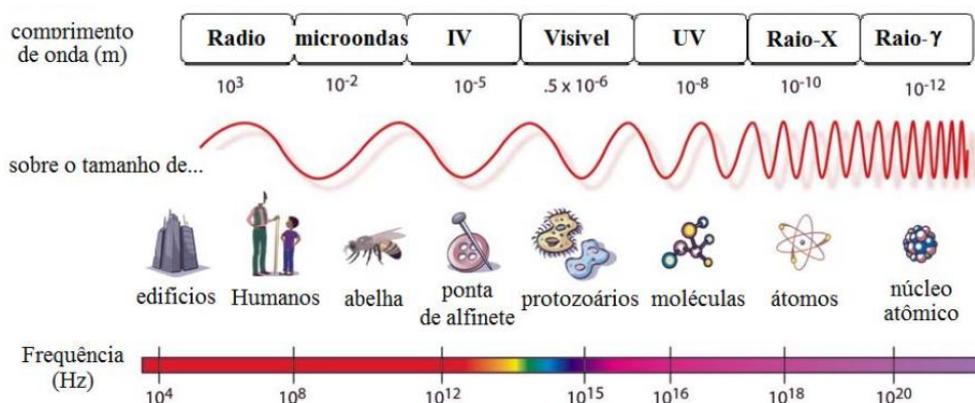
A incorporação de alumínio na estrutura da MCM-41 forma o Al-MCM-41, gera a formação de sítios ácidos de Brønsted, fazendo com que se aumente a possibilidade de ajuste das propriedades químicas do material e, conseqüentemente, para aplicação catalítica (MARCILLA *et al.*, 2011; XIA *et al.*, 2011; ZANJANCHI, 2004).

2.9 PROCESSO HIDROTERMAL DE MICRO-ONDAS

Quando se trata de materiais mesoporosos o tratamento térmico é um dos fatores que mais influenciam na formação da estrutura desejada. Nos últimos anos, foram publicados vários artigos nos quais o aquecimento por radiação micro-ondas foi aplicado à síntese de diversos materiais zeolíticos, assim como aluminofosfatos cristalinos e materiais mesoporosos tipo MCM-41 e SBA-15 (DUARTE, 2010).

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas não-ionizantes, que possuem comprimentos de onda que variam de 0.01 – 1 m, e operam numa frequência que varia entre 0.3 – 30 GHz. Tipicamente, quando aplicadas industrialmente variam de 915 ± 15 e 2450 ± 50 MHz (SANSEVERINO, 2002; LI, 2008; OLIVEIRA, 2009).

Figura 9. Espectro eletromagnético



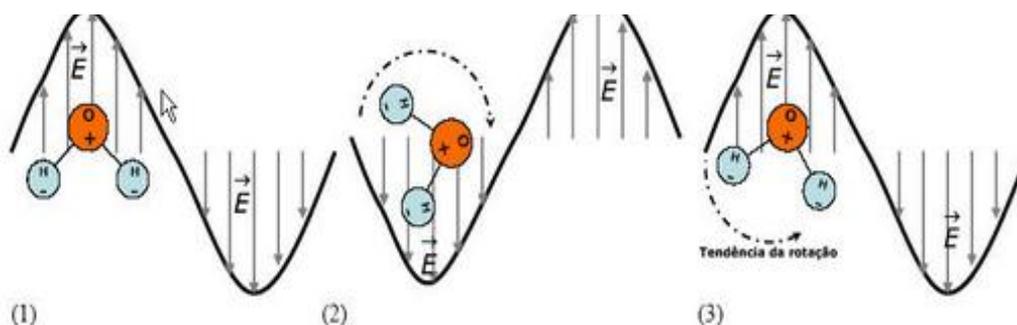
Fonte: OLIVEIRA, (2002).

No método hidrotermal tradicional de tratamento térmico, o material é aquecido primeiramente por sua superfície, e é esta que transfere a energia térmica para o restante do material. No método hidrotermal de micro-ondas o aquecimento é dado do interior do material e dele é transferido para as vizinhanças, pois as micro-ondas possuem uma habilidade de penetração muito alta gerando calor uniformemente através da massa de materiais eletricamente não condutores. Portanto, nesse caso, o material que está sendo aquecido tem gradiente de calor menos acentuado e temperatura mais uniforme através de todo o material (Metalurgia e Materiais, 2007; HWNAG *et al.*, 2005)

A síntese hidrotermal comum necessita de longos tempos de cristalização que vão de algumas horas a dias, o qual frequentemente resulta na formação de zeólitas impuras. Quando um material não transparente às micro-ondas absorve este tipo de radiação, o material pode sofrer um aumento considerável na sua temperatura, devido, principalmente, à interação da radiação eletromagnética com os íons dissolvidos e com o solvente, provocando migração iônica e rotação de dipolos. A ocorrência destes dois processos resulta em um movimento molecular no material, que também contribui para o aquecimento do mesmo (NOGUEIRA *et al.*, 2003). Os princípios que norteiam esse aquecimento, envolvem conceitos químicos, como: temperatura, capacidade calorífica, ligação química, estrutura molecular, momento de dipolo, polarização, constante dielétrica (WATKINS, 1983).

O processo de rotação de dipolo relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que têm dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado. O alinhamento dessas moléculas varia de acordo como material utilizado, quando se trata de gases esse alinhamento é rápido por suas moléculas serem mais espaçadas. Porém, quando se trata de líquidos esse alinhamento é mais complicado pois além de haver a presença de outras moléculas a viscosidade de cada tipo de fluido também influencia (PARK, *et al.*, 1998). Quando o campo é removido, as moléculas voltam a um estado desordenado e a energia que foi absorvida para esta orientação é dissipada na forma de calor. Já na rotação iônica o calor é gerado através de perdas por fricção que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético (SANSEVERINO, 2002). Esse tipo de aquecimento oferece inúmeras vantagens sobre o aquecimento tradicional, tais como: aquecimento sem contato com o meio externo; transferência de energia e não de calor; aquecimento rápido, seletivo e volumétrico; início do aquecimento a partir do interior do material com maior nível de segurança e automação (HAQUE, 1999).

Figura 10. Princípio de funcionamento de micro-ondas (rotação de dipolos).



Fonte: http://www.refrigeracao.net/topicos/microondas/microondas_6.htm

No instante (1) a molécula de água está alinhada com o campo elétrico; no instante (2) o campo inverte seu sentido e a molécula tende a girar; no instante (3) a onda muda de sentido novamente e a molécula tende a acompanhar o campo.

Comparando com o método tradicional, o método utilizando micro-ondas aquece as amostras de forma rápida e uniforme, resultando em uma nucleação

homogênea, reduzindo o tempo de cristalização além de conseguir eliminar a cristalização de fases indesejadas.

Analisando a Tabela 1 a seguir pode-se observar uma grande diferença entre os tempos de cristalização de diversas peneiras moleculares em ambos os métodos, tanto tradicional como por micro-ondas.

O tempo de síntese das peneiras moleculares sintetizadas pelo método hidrotermal de microondas reduz consideravelmente quando comparado ao método hidrotermal tradicional.

Tabela 1 – Tempos de síntese comparando Método de Micro-ondas com Método Hidrotermal.

Amostras	Tempo de síntese (h) / Método	
	Hidrotermal de micro-ondas	Método Tradicional
MCM-41	1 / (PARK <i>et al.</i> , 1998)	7 / (PARK <i>et al.</i> , 2007)
MCM-48	1-2 / (BANDYOPADHYAY <i>et al.</i> , 2005)	6 / (CHEN <i>et al.</i> , 2007)
SBA-15	2 / (CELER e JARONIEC, 2006)	24 / (SCHUMACHER <i>et al.</i> , 1999)
SBA-16	2 / (HWANG <i>et al.</i> , 2004)	5 / (ROMANNIKOV <i>et al.</i> , 1998)
Cr-MCM-41	2 / (LAHA e GLOSER, 2007)	12 / (LAHA e GLOSER, 2007)
Cr-MCM-48	2 / (LAHA e GLOSER, 2007)	24 / (LAHA e GLOSER, 2007)
Zr-SBA-15	2 / (LAHA e GLOSER, 2007)	40 / (WANG <i>et al.</i> , 2001)

Fonte: YUAN *et al.*,(2009)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descrito os materiais e métodos utilizados para obtenção das peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 e Al-MCM-41, assim como suas caracterizações químicas e morfológicas.

3.1 MATERIAIS

- Tetraortossilicato- TEOS
- Hidróxido de sódio (NaOH) – ALDRICH
- Hidróxido de amônio (NH₄OH)
- Brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) - VETEC
- Aluminato de sódio (Na₂Al₂O₄) - ALDRICH
- Água deionizada
- Fitas de pH - MERCK

3.2 MÉTODOS

3.2.1 *Síntese da Peneira Molecular MCM-41*

Este material foi sintetizado usando os reagentes nas proporções de acordo com GOMES, (2005). A composição molar adotada foi: 1 SiO₂: 0,15 CTABr: 19,4 NH₃: 82,5 H₂O.

A primeira solução foi preparada a partir da dissolução do direcionador (CTABr) em água, mantendo sob agitação à 60 °C. Em seguida, foram adicionados a solução, em agitação o NH₄OH. Após a homogeneização da segunda solução adicionou-se o TEOS, vagarosamente. A solução final foi mantida sob agitação durante 2 horas até a formação do gel e envelhecida à temperatura ambiente por 24 horas.

Após esse período uma alíquota do gel foi submetida ao tratamento térmico tradicional, em autoclave de teflon e levado a estufa durante 48 horas à 100 °C, e outra alíquota destinada ao processo hidrotermal de micro-ondas.

Tomando-se os devidos cuidados como manuseio do equipamento, transferiu-se a quantidade de gel desejada para a autoclave de quartzo, e submeteu-se as

amostras aos tratamentos, nas condições de tempo e temperatura apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Metodologia para o tratamento com micro-ondas da MCM-41.

MÉTODO	TRATAMENTO
1	150 °C / 30 min + 100 °C / 30 min
2	120 °C / 40 min
3	130 °C / 60 min

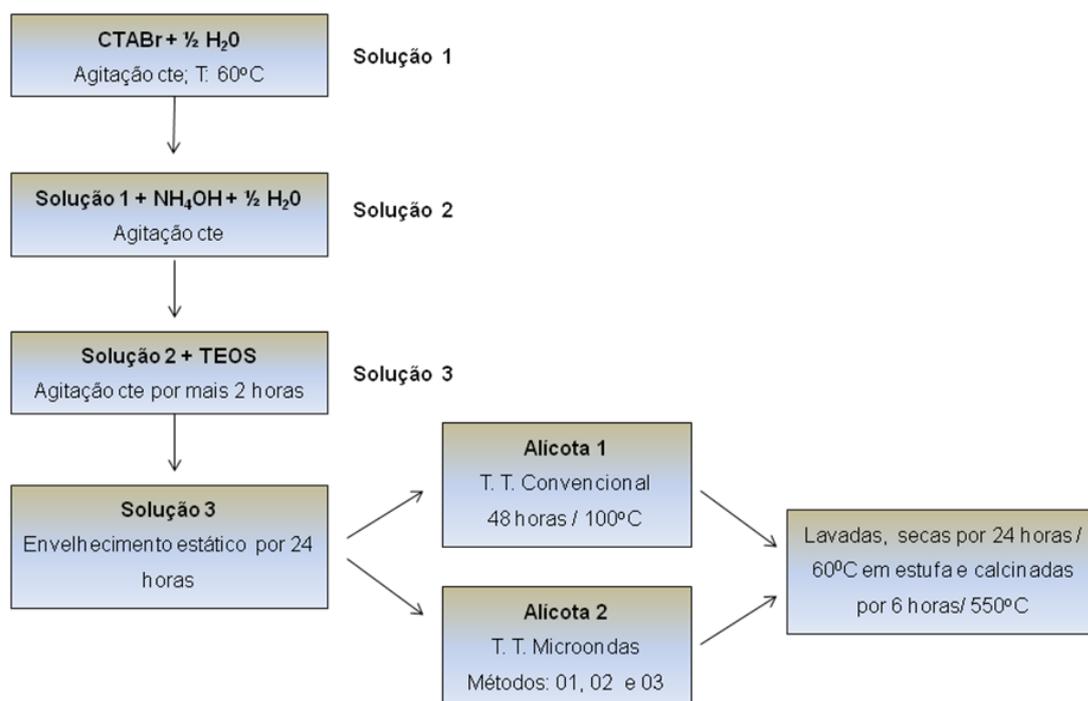
Para todos os métodos, após a etapa de tratamento térmico os materiais obtidos foram lavados com água deionizada para a retirada de impurezas e secos em estufa a temperatura de 60 °C durante 24 horas (KIM *et al.*, 1997).

Os materiais foram submetidos à calcinação em mufla, onde permaneceu por 6 horas a temperatura de 550 °C, para a remoção do direcionador (KIM *et al.*, 1997).

Terminada a calcinação, as amostras foram encaminhadas para caracterização.

Na Figura 11 está represento o diagrama de blocos da síntese da peneira molecular MCM-41.

Figura 11 – Diagrama de blocos síntese da peneira molecular MCM-41



Fonte: PRÓPRIA (2014)

3.2.2 Síntese da Peneira Molecular Al-MCM-41

Este material foi sintetizado usando os reagentes nas proporções de acordo com KIM et al.,(1997), sendo acrescida da fonte de alumínio. A composição molar adotada foi: 1 SiO₂: 0,04 Al₂O₃: 0,24 CTABr: 0,3NH₃: 150 H₂O.

A primeira solução foi preparada a partir da dissolução do direcionador (CTABr) em água e deixou-se homogeneizar sob agitação. Em seguida foram adicionados a solução o NaOH e o TEOS, vagarosamente, seguido do Al₂O₃. A solução final foi mantida sob agitação durante 1 hora a temperatura ambiente, até a formação do gel e mantido em envelhecimento a temperatura ambiente por 24 horas.

Após esse período uma alíquota do gel foi submetida ao tratamento térmico hidrotermal tradicional, em estufa durante 4 dias à 100 °C, e outra alíquota destinada ao tratamento hidrotermal de micro-ondas utilizando-se o equipamento da Antoon Parr, Monowave 300.

Tomando-se os devidos cuidados com o manuseio do equipamento, transferiu-se a quantidade de gel desejada para a autoclave de quartzo, as amostras foram submetidas aos tratamentos, nas condições de tempo e temperatura apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Metodologia para o tratamento com micro-ondas da Al-MCM-41.

MÉTODO	TRATAMENTO
1	150 °C / 30 min + 100 °C / 30 min
2	120 °C / 40 min
3	130 °C / 60 min

A fim de otimizar o tempo de síntese da peneira molecular Al-MCM-41, a mesma foi sintetizada seguindo a metodologia descrita no item 3.2.1. O processo hidrotermal de micro-ondas foi realizado a 130 °C com redução gradativa do tempo de síntese como apresentado na Tabela 4.

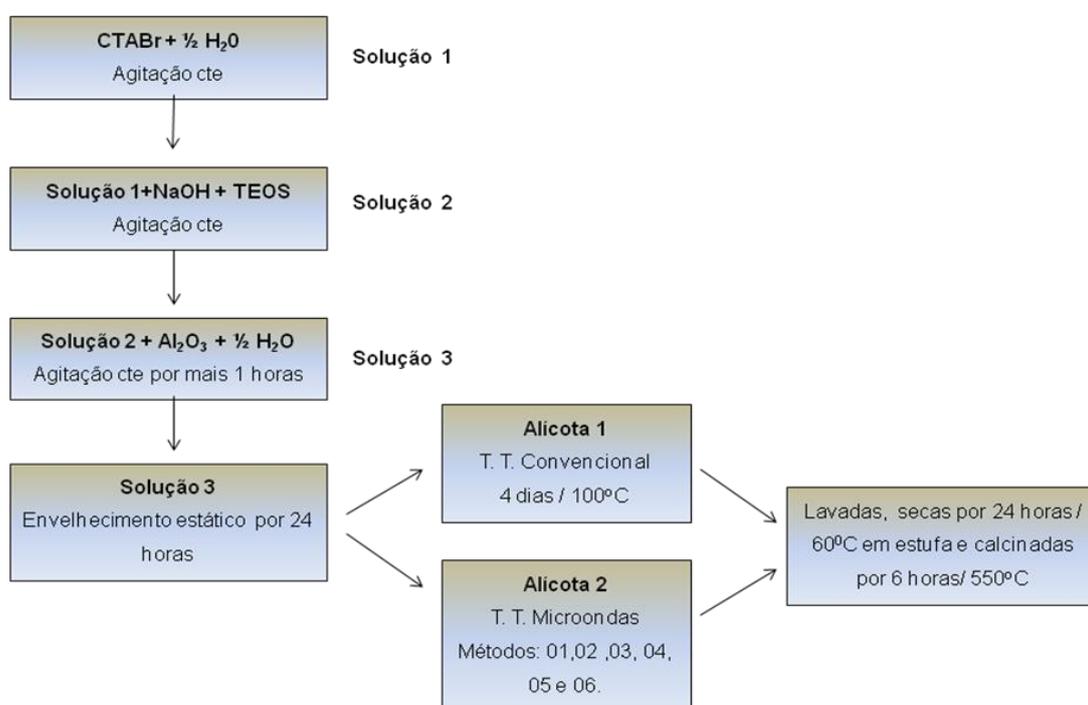
Tabela 4 – Otimização do tempo no tratamento com micro-ondas da Al-MCM-41.

MÉTODO	TRATAMENTO
3	130 °C / 60 min
4	130 °C / 50 min
5	130 °C / 40 min
6	130 °C / 30 min

Após a etapa de tratamento térmico os materiais obtidos foram lavados com água deionizada para a retirada de impurezas e secos em estufa a temperatura de 60 °C durante 24 horas (KIM *et al.*, 1997).

Os materiais foram submetidos à calcinação em mufla, onde permaneceu por 6 horas a temperatura de 550 °C, para a remoção do direcionador (KIM *et al.*, 1997).

Terminada a calcinação, as amostras foram encaminhadas para caracterização. Na Figura 12 está representado o diagrama de blocos da síntese da peneira molecular Al-MCM-41.

Figura 12 – Diagrama de blocos da síntese da peneira molecular Al-MCM-41.

Fonte: PRÓPRIA (2014)

3.2.3 Técnicas de Caracterização

3.2.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Através da Difração de Raios X pode-se estimar o posicionamento dos átomos, além de obter informações qualitativas e quantitativas sobre a estrutura de um material sólido.

Os raios X são produzidos a partir de um bombardeio de elétrons de um cátodo, acelerados por alta voltagem (20 e 50KV). Essas radiações eletromagnéticas passam por processo de difração e reflexão onde são capazes de contornar átomos. A partir da interpretação desses feixes, se tem uma ideia de como os átomos estão organizados em uma estrutura.

O método DRX é descrito pela relação entre a radiação utilizada com um comprimento de onda λ e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos cristais planos com distância d formam uma rede de difração produzindo interferências máximas de ordem n para os ângulos de Bragg θ , que satisfazem Lei de Bragg (Equação 1):

$$n\lambda = 2 d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (1)$$

Em que:

- (λ) : Comprimento de onda
- d_{hkl} : distância entre os planos
- hkl : índice de Muller
- sen : Ângulo

O parâmetro de rede a_H pode ser calculado utilizando a Equação 2:

$$a_H = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (2)$$

Em que:

- a_H : Parâmetro de rede

- d_{100} : distância entre os planos (1 0 0)

O grau de organização G_o pode ser calculado utilizando a Equação 3:

$$G_o(\%) = (I_{100, amostra} / I_{100, padrão}) \times 100 \quad (3)$$

Em que:

- G_o : Grau de organização
- $I_{100, amostra}$: Intensidade obtida para a amostra em análise
- $I_{100, padrão}$: Intensidade obtida para a amostra padrão, sendo a amostra definida como padrão a que possui maior valor de intensidade.

A técnica de difração de raios X a baixos ângulos foi utilizada devido à grande distância interplanar, típica de materiais mesoporosos. Esta técnica é adequada para identificar as fases, determinar o parâmetro de arranjo hexagonal e quantificar o grau de organização dos materiais sintetizados. As Difrações de Raio-X (DRX) foram realizadas a partir da utilização do aparelho da Shimadzu XRD-6000 com $\text{Cu-K}\alpha$, tensão de 40KV, corrente 40mA, com tamanho do passo de 0,020 2θ e variando-se o tempo de 1.000 s para uma faixa de 1,5° a 10°. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais, pertencente à Unidade Acadêmica de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, localizado em Campina Grande/PB.

3.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As peneiras moleculares MCM-41 e Al-MCM-41 foram examinadas em um microscópio eletrônico de varredura PHILIPS XL30FEG (Fonte Field Emission), com um espectrofotômetro de energia dispersiva acoplada. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, localizado em Campina Grande/PB.

Essa técnica permite verificar a morfologia do material formado. Dependendo do foco da análise observa-se a espessura e o tamanho do poro.

O método utilizado consiste em pulverizar a amostra sobre uma pequena seção de fita adesiva dupla face aderida ao porta amostra, assegurando um fino recobrimento. Como as amostras não são condutoras, metalizou-se a superfície das mesmas, a vácuo, com uma fina camada de ouro, para assegurar a condutividade.

3.2.3.3 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FTIR)

Os métodos analíticos espectroscópicos se baseiam na interação da energia radiante com a matéria, medindo a quantidade de radiação produzida ou absorvida por espécies atômicas ou moleculares. A espectroscopia na região do infravermelho se baseia nas transições entre dois níveis vibracionais da molécula no estado eletrônico fundamental, normalmente com um espectro de absorção.

Para absorver uma radiação na região do infravermelho, as moléculas devem sofrer uma mudança em seu momento dipolo como consequência de seus movimentos vibracionais e rotacionais. Nestas condições, o campo elétrico interage com a molécula e causa mudanças na amplitude de um de seus movimentos. Em uma molécula com ligação polar, a vibração provoca uma flutuação em um momento dipolo, produzindo um campo que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação eletromagnética, gerando absorção de energia que é observada na forma de bandas quando se registra o espectro de infravermelho (SCHMAL, 2011).

A interpretação dos resultados envolve a identificação do grupo funcional ao qual a amostra pertence, e a análise detalhada da região de impressão digital, que fornece informações características do composto analisado. Essas informações são encontradas em tabelas contendo as vibrações características dos diversos grupos funcionais, que possibilitam uma investigação detalhada para a identificação do composto.

As análises foram realizadas pelo método do pó utilizando um espectrofotômetro de infravermelho AVATAR TM 360 ESP FT-IR, com comprimentos de onda na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais (CERTBIO) e Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste (CETENE).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados referentes às caracterizações das peneiras moleculares MCM-41 e Al-MCM-41 para todos os métodos de síntese.

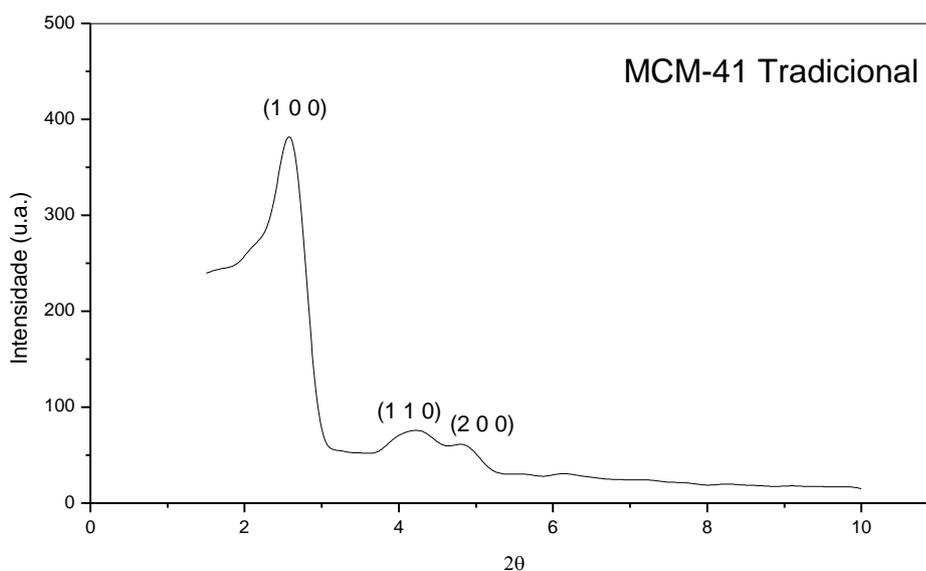
4.1 CARACTERIZAÇÕES

4.1.1 Difratomia de Raios X (DRX)

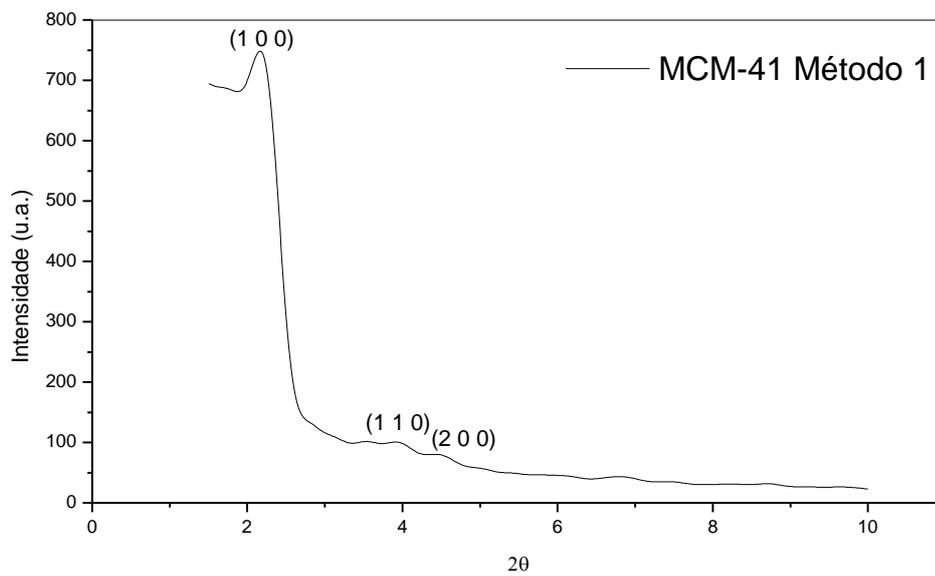
A técnica de DRX é utilizada para identificação de fases, determinação de parâmetros de arranjos hexagonais e quantificação do grau de organização do material sintetizado.

A Figura 13 ilustra os difratogramas de raios x das amostras da peneira molecular MCM-41 obtidas através do processo hidrotérmico tradicional (a) e de micro-ondas (b, c e d).

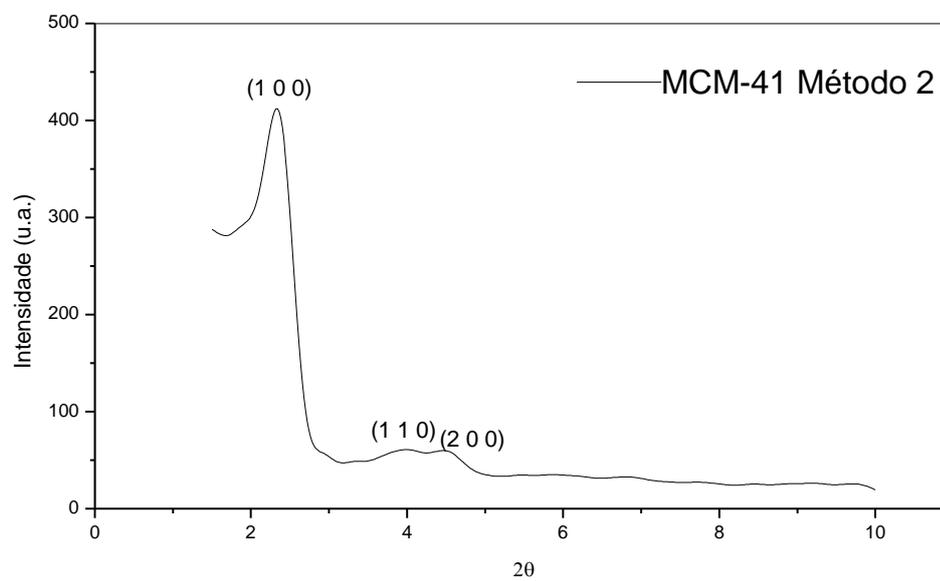
Figura 13 – Difratomogramas da peneira molecular MCM-41: processo hidrotérmico tradicional (a) e de micro-ondas, (b) método 1, (c) método 2 e (d) método 3.



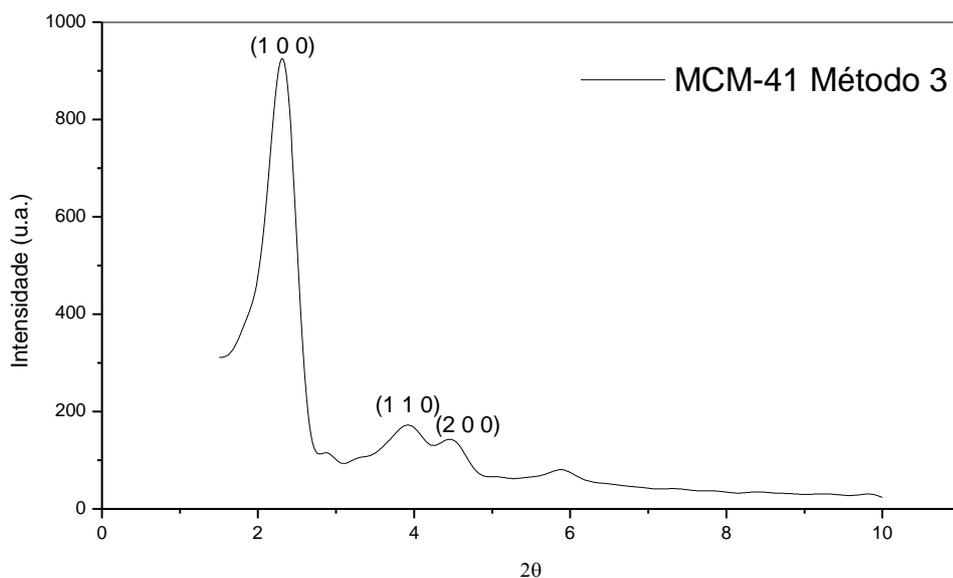
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Dados de Pesquisa (2014)

É possível perceber através das Figuras 13 (a), (b), (c) e (d) que as peneiras moleculares MCM-41 foram obtidas em todos os métodos de síntese utilizados. Isso pode ser confirmado através do pico característico em torno de $2\theta = 2$ correspondente a reflexão do plano (1 0 0), característicos dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41 (BECK, 1992). Os difratogramas mostram 3 picos no intervalo entre $2\theta = 2^\circ$ e 5° , bem definidos para o método 3 de síntese. As inflexões são devidas ao arranjo hexagonal $P6mm$ paralelo dos tubos de sílica e podem ser indexadas assumindo uma cela hexagonal unitária como (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0).

Utilizando a Lei de Bragg, foram calculadas as distâncias interplanares $d_{(h,k,l)}$, os parâmetros de cela unitária a_0 (Å) e o grau de organização G_o (%), resultados apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades Estruturais das amostras de MCM-41.

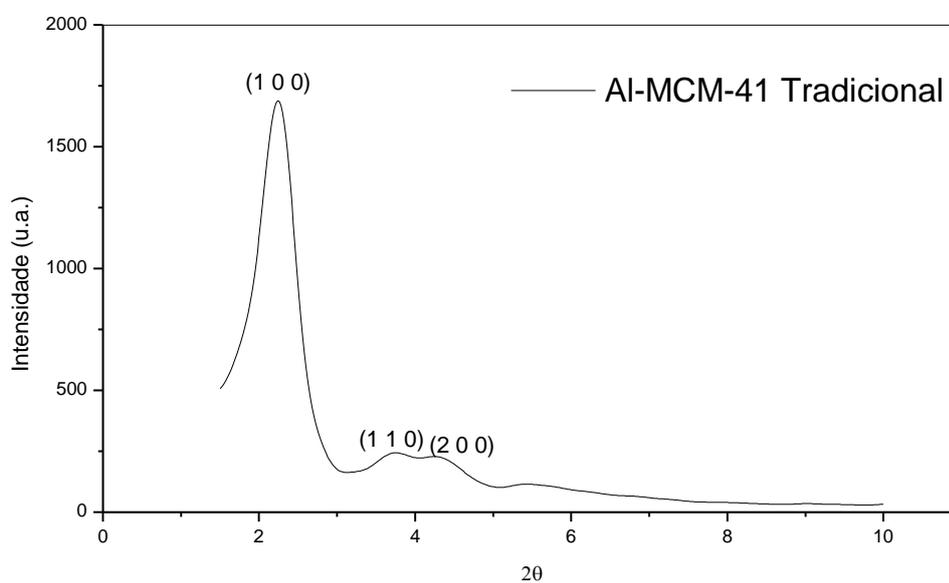
Amostras	2θ	d_{100}	a_0	G_o (%)
MCM-41 Tradicional	2,65	33,34	38,50	36,33
MCM-41 Método 1	2,23	39,62	45,74	68,47
MCM-41 Método 2	2,34	37,75	43,59	40,29
MCM-41 Método 3	2,36	37,43	43,23	100,00

As amostras adquiridas utilizando o método hidrotérmico de micro-ondas apresentaram um maior parâmetro de rede, podendo ser atribuído a polimerização das paredes ou desordem do sistema em construção.

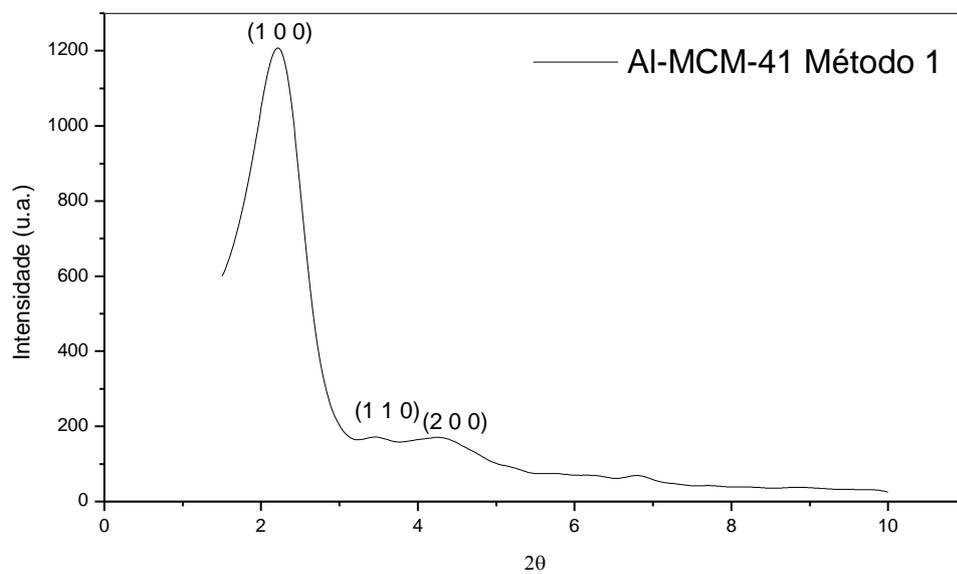
Tomando como base esses resultados, observamos que a MCM-41 obtida através do método 3, apresentou além dos picos característicos bem definidos que comprovam a formação da estrutura, pode-se inferir que a amostra obteve uma melhor organização estrutural, além da redução em 47 horas do tempo de síntese quando utilizado o processo hidrotérmico de micro-ondas quando comparado ao método hidrotérmico tradicional.

Na Figura 14 são ilustrados os difratogramas de raios x das amostras de Al-MCM-41 obtidas através dos métodos hidrotérmico tradicional (a) e de micro-ondas (b, c e d).

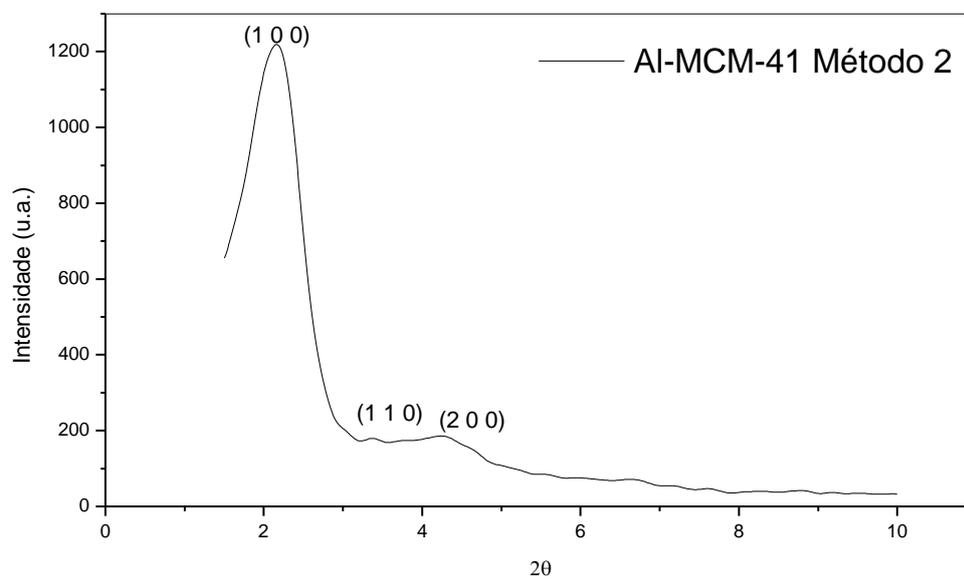
Figura 14 – Difratogramas da peneira molecular Al-MCM-41: processo hidrotérmico tradicional (a) e de micro-ondas, (b) método 1, (c) método 2 e (d) método 3.



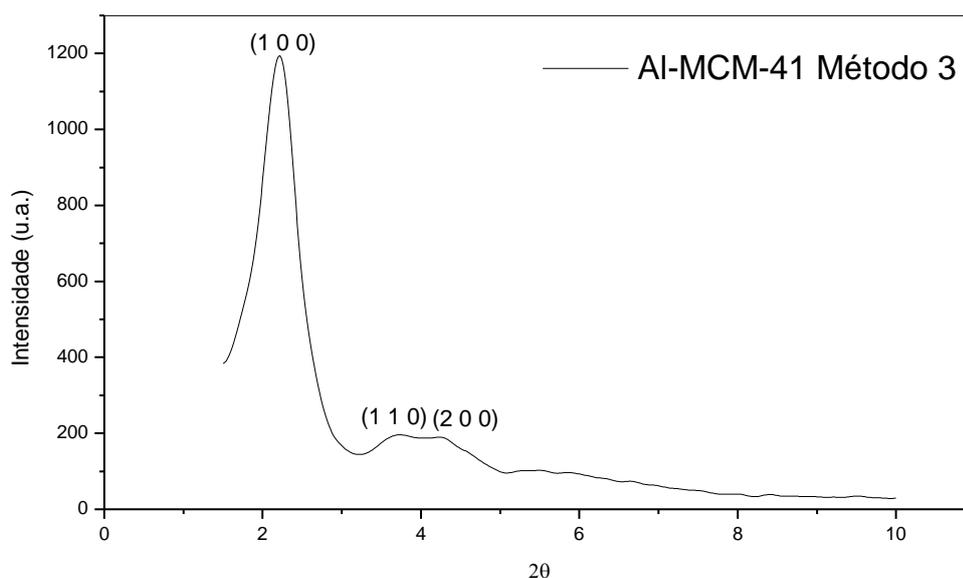
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Dados de Pesquisa (2014)

É possível perceber por meio das Figuras 14 (a), (b), (c), e (d) que as peneiras moleculares Al-MCM-41 foram obtidas em todos os métodos de síntese. Os difratogramas mostram 3 picos característicos nos intervalos entre $2\theta = 2^\circ$ e 5° .

Utilizando a Lei de Bragg, foram calculadas as distâncias interplanares $d_{(h,k,l)}$, os parâmetros de cela unitária a_0 (Å) e o grau de organização G_o (%), resultados apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Propriedades Estruturais das amostras de Al-MCM-41.

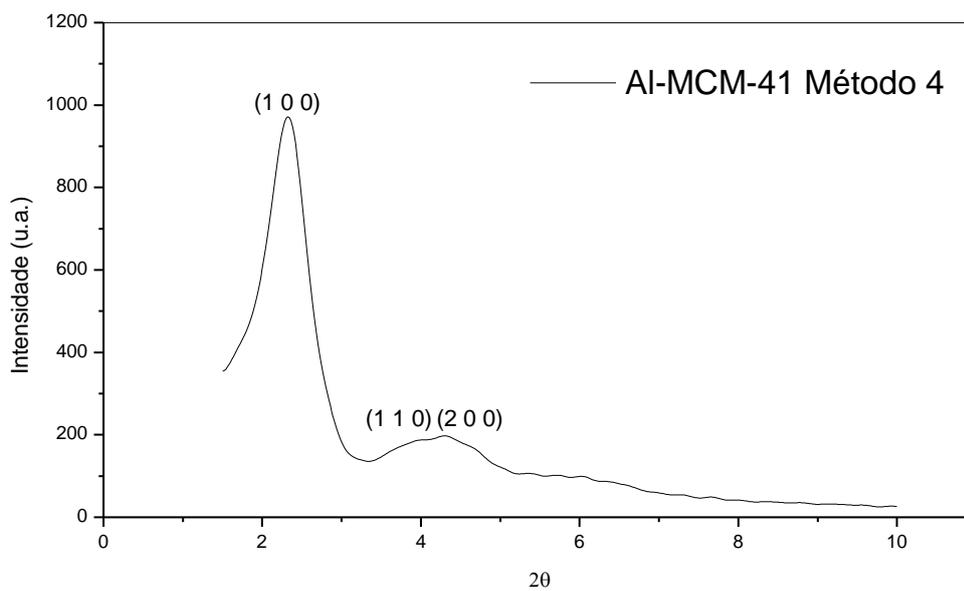
Amostras	2θ	d_{100}	a_0	G_o (%)
Al-MCM-41 Tradicional	2,28	38,75	44,74	100,00
Al-MCM-41 Método 1	2,26	39,09	45,14	65,24
Al-MCM-41 Método 2	2,14	41,28	47,67	65,73
Al-MCM-41 Método 3	2,23	39,62	45,74	64,74

Os resultados apresentados na Tabela 6 mostraram que não houveram mudanças significativas nos valores calculados após a inserção do alumínio na estrutura, de acordo com CASTRO (2009).

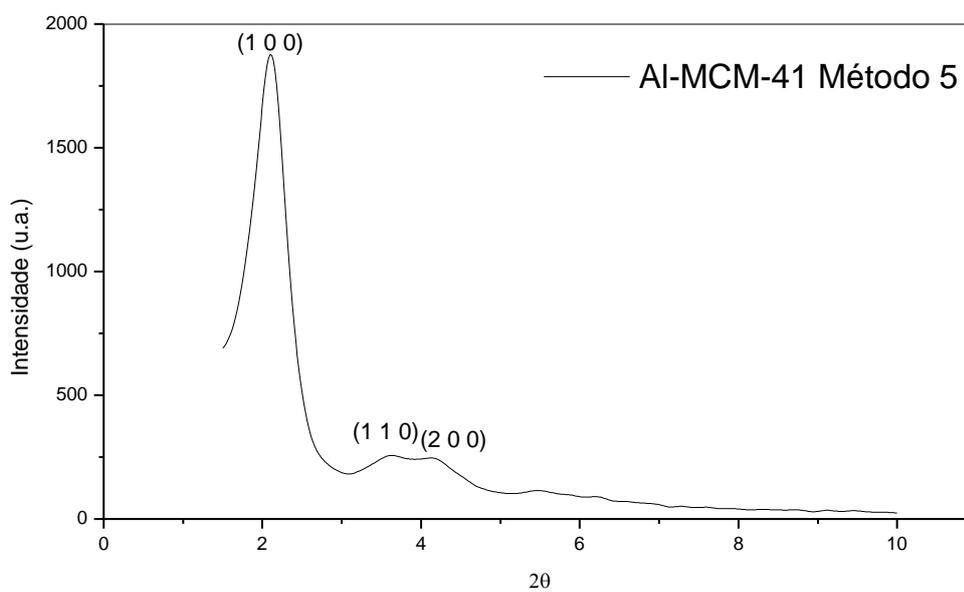
Verifica-se que o método 3 apresentou os melhores resultados junto ao método tradicional, reduzindo em 95 horas o tempo de síntese em micro-ondas em relação ao processo hidrotérmico tradicional.

Na Figura 15 estão ilustrados os difratogramas de raios x das amostras de Al-MCM-41 para os métodos 4, 5 e 6, onde teve como finalidade otimizar o tempo de síntese no processo hidrotérmico de micro-ondas fixando a temperatura 130 °C e variando o tempo da síntese.

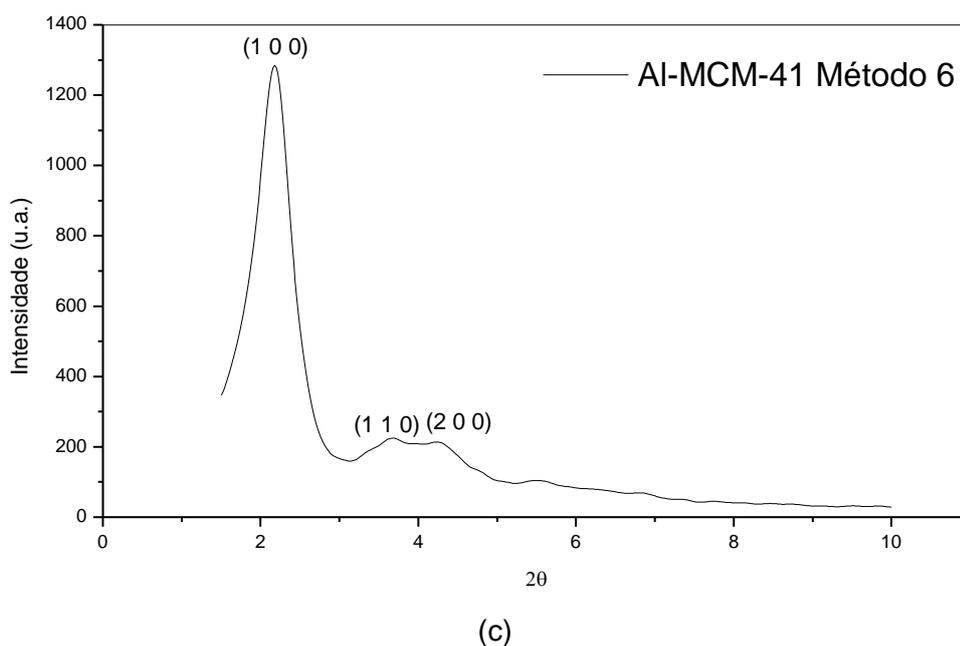
Figura 15 – Difratogramas da peneira molecular Al-MCM-41, (a) métodos 4, (b) método 5 e (c) método 6.



(a)



(b)



Fonte: Dados de Pesquisa (2014)

Utilizando a Lei de Bragg, foram calculadas as distancias interplanares $d_{(h,k,l)}$, os parâmetros de cela unitária a_0 (Å) e o grau de organização G_o (%), resultados apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades Estruturais das amostras de Al-MCM-41 métodos 3, 4, 5 e 6.

Amostras	2θ	d_{100}	a_0	G_o (%)
Al-MCM-41 Método 3	2,23	39,62	45,74	62,95
Al-MCM-41 Método 4	2,28	38,75	44,74	50,99
Al-MCM-41 Método 5	2,09	42,27	48,81	100,00
Al-MCM-41 Método 6	2,17	40,71	47,01	68,26

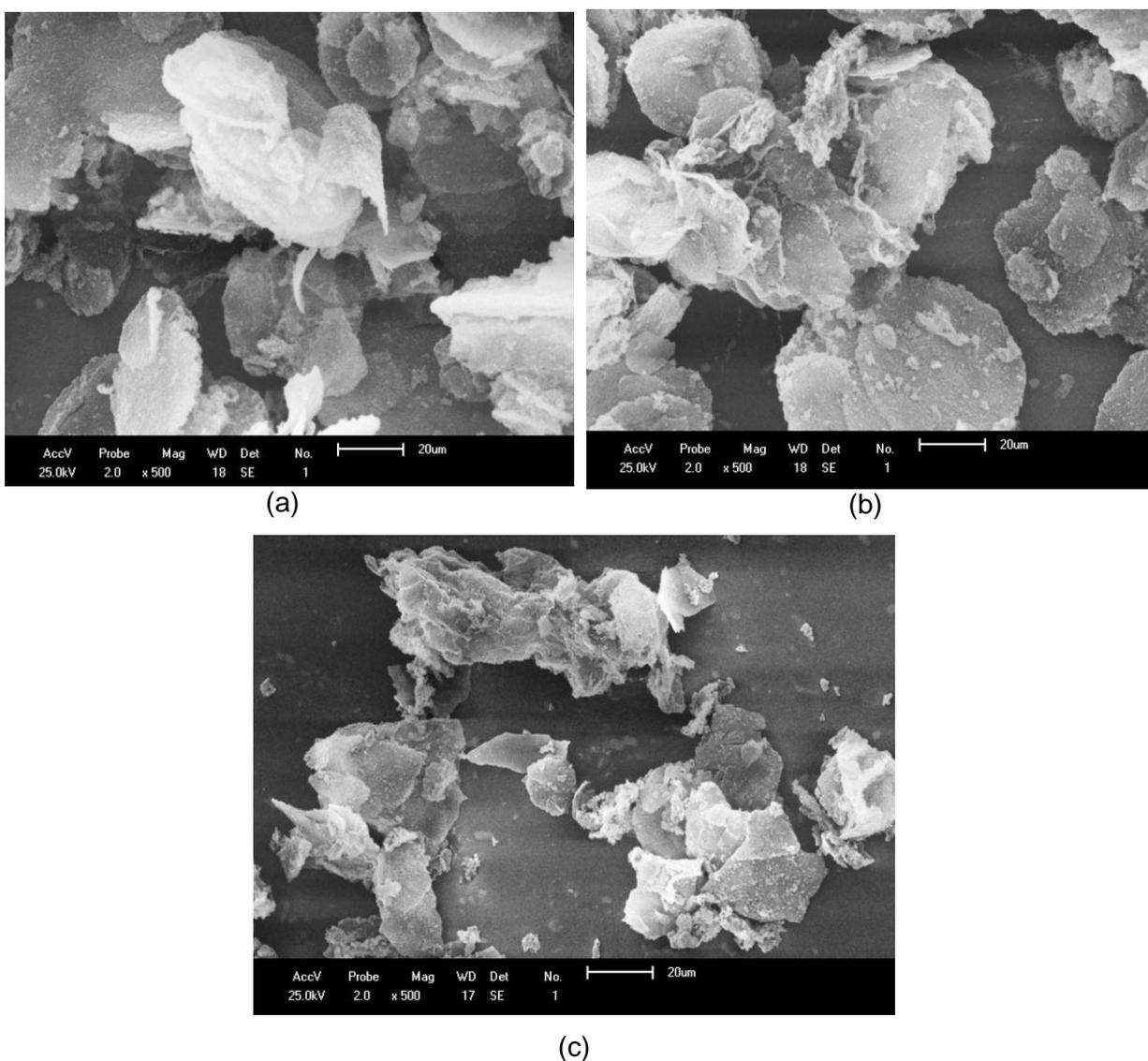
Observando os difratogramas das Figuras 15 (a) (b) e (c) percebe-se a formação de picos característicos dos planos (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0) em torno de $2\theta = 2^\circ$ a 5° caracterizando a peneira molecular Al-MCM-41. Verifica-se que a formação da estrutura mesoporosa com melhor organização se deu com 40 minutos de síntese, utilizando o processo hidrotérmico de micro-ondas. O tempo de síntese foi bastante otimizado reduzindo em 20 minutos a síntese em relação ao método 3, e em 95,33 horas em comparação ao processo hidrotérmico tradicional.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada com o intuito de caracterizar morfologicamente as peneiras moleculares MCM-41 e Al-MCM-41 obtidas através do método hidrotermal de micro-ondas.

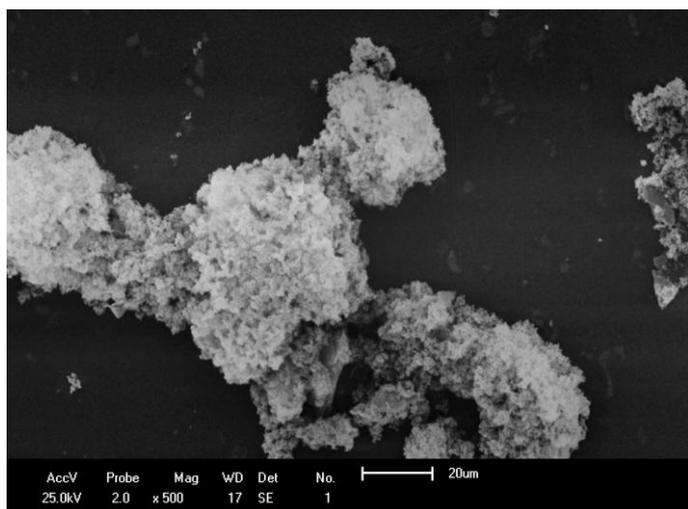
As micrografias obtidas para a peneira molecular MCM-41 método 1, 2 e 3 estão apresentadas nas Figuras 16 (a, b e c).

Figura 16 – Microscopia eletrônica de varredura para o material MCM-41 calcinada. (a) Método 1, (b) Método 2 e (c) Método 3.

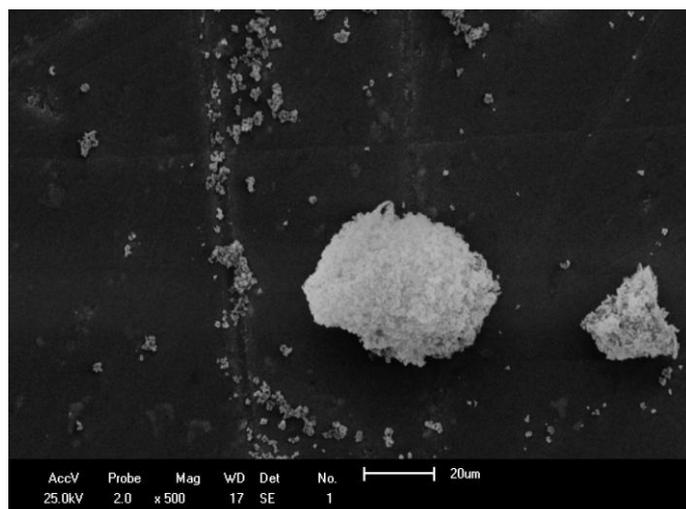


As micrografias obtidas para a peneira molecular Al-MCM-41 método 1, 2, 3, 4, 5, e 6 estão apresentadas nas Figuras 17 (a, b, c, d, e, f))

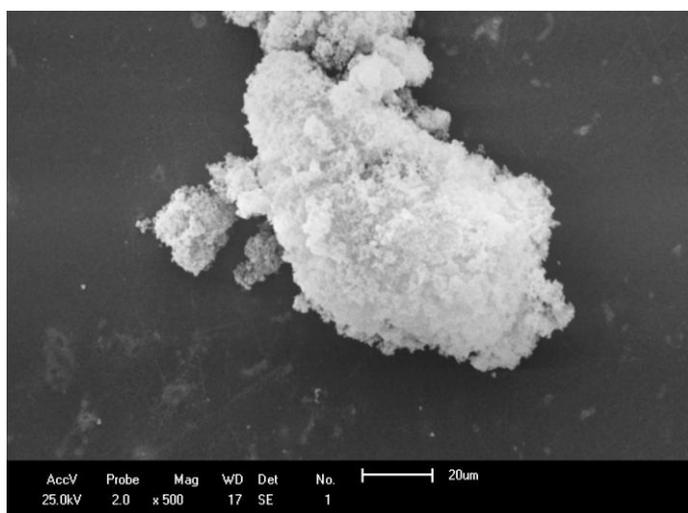
Figura 17 – Microscopia eletrônica de varredura para o material Al-MCM-41 calcinado. (a) Método 1, (b) Método 2, (c) Método 3, (d) Método 4, (e) Método 5 e (f) método 6.



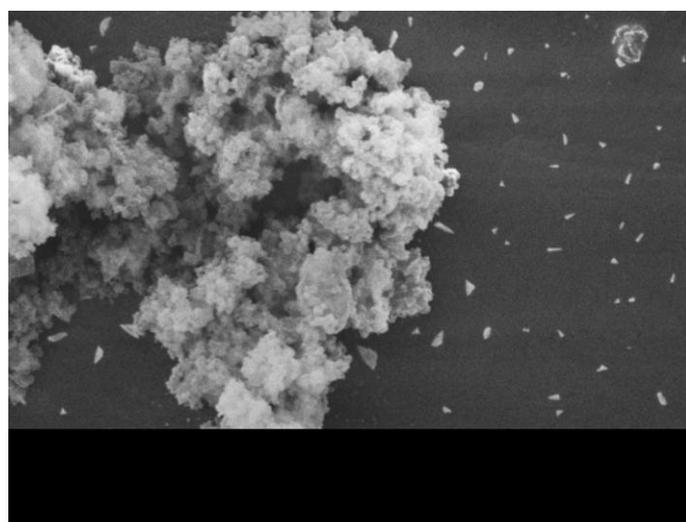
(a)



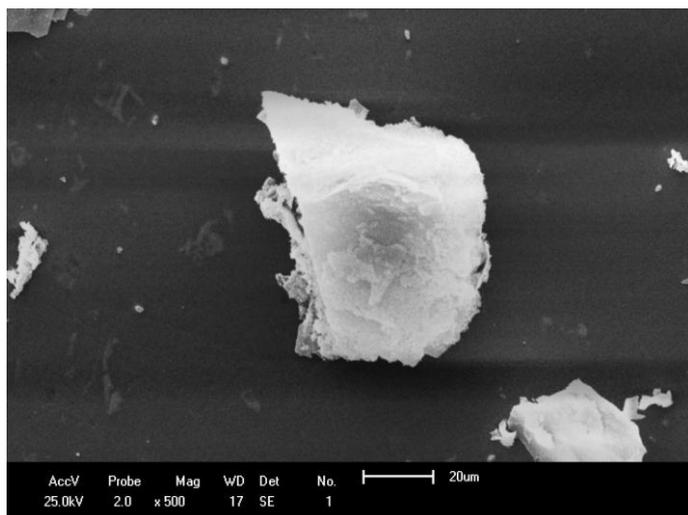
(b)



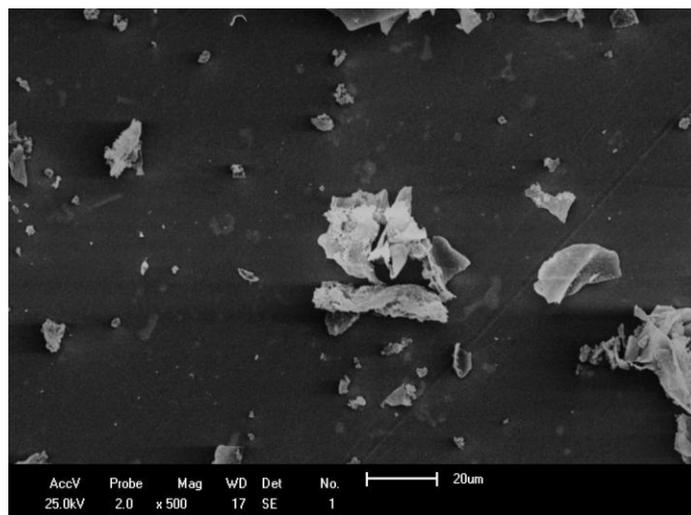
(c)



(d)



(e)



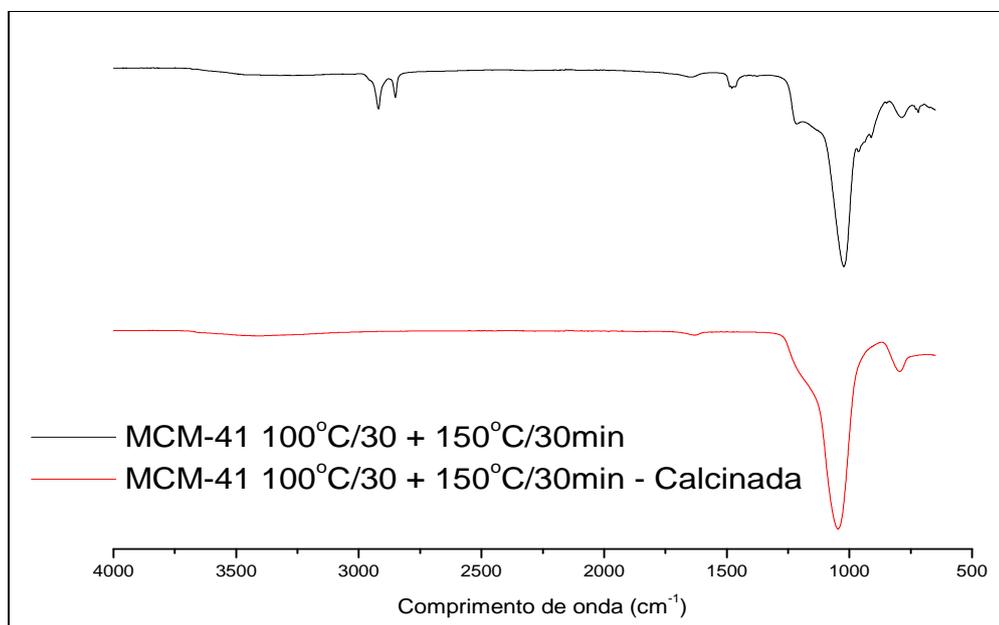
(f)

As micrografias mostram que a morfologia das partículas variam bastante para os materiais mesoporosos. A MCM-41 é formada por aglomerados de partículas com formas arredondadas, já quando se trata da Al-MCM-41 observa-se uma diminuição na simetria e no tamanho das partículas que formam o aglomerado.

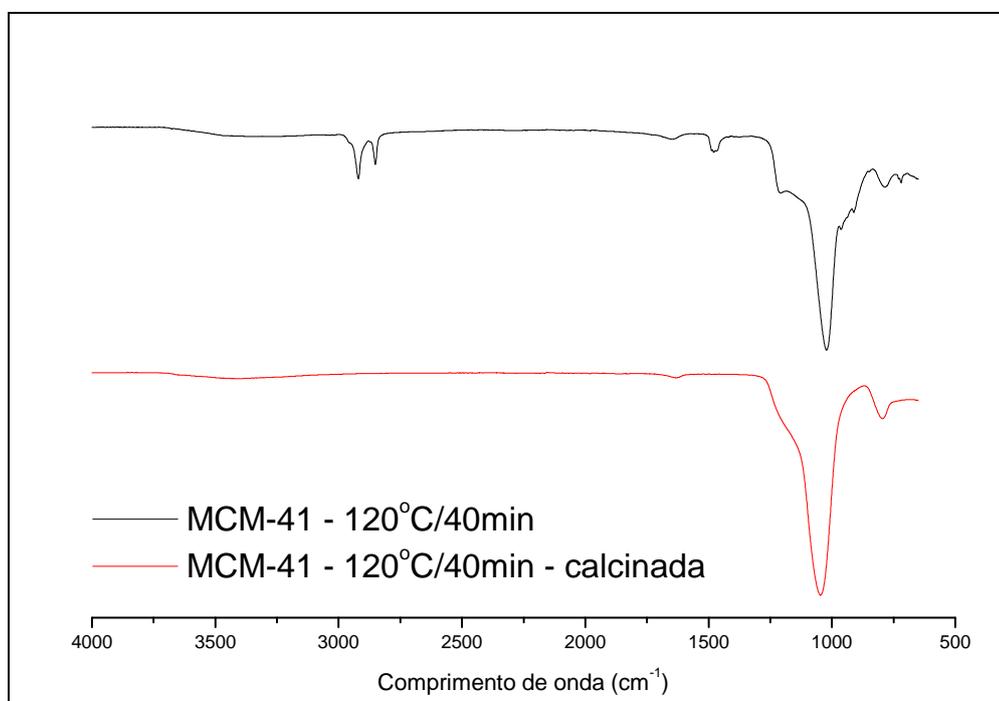
4.1.3 *Espectroscopia de Adsorção na Região do Infravermelho (FTIR)*

Na Figura 18 estão apresentados os espectros para a peneira molecular MCM-41 sintetizada, utilizando o processo hidrotermal de micro-ondas, para os métodos 1 e 2 .

Figura 18 – Espectros no infravermelho obtidos para a MCM-41. (a) Método 1, (b) Método 2



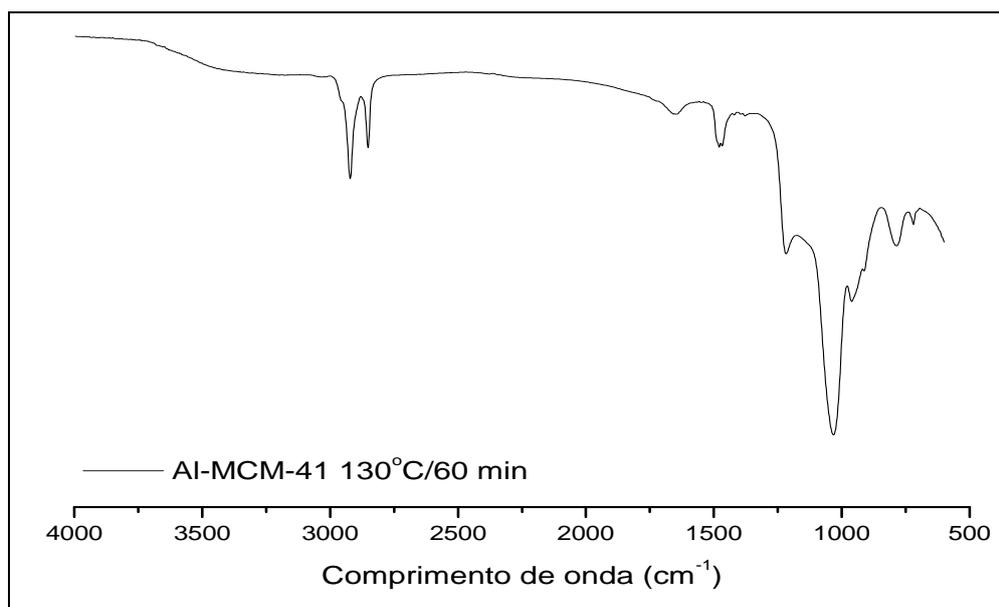
(a)



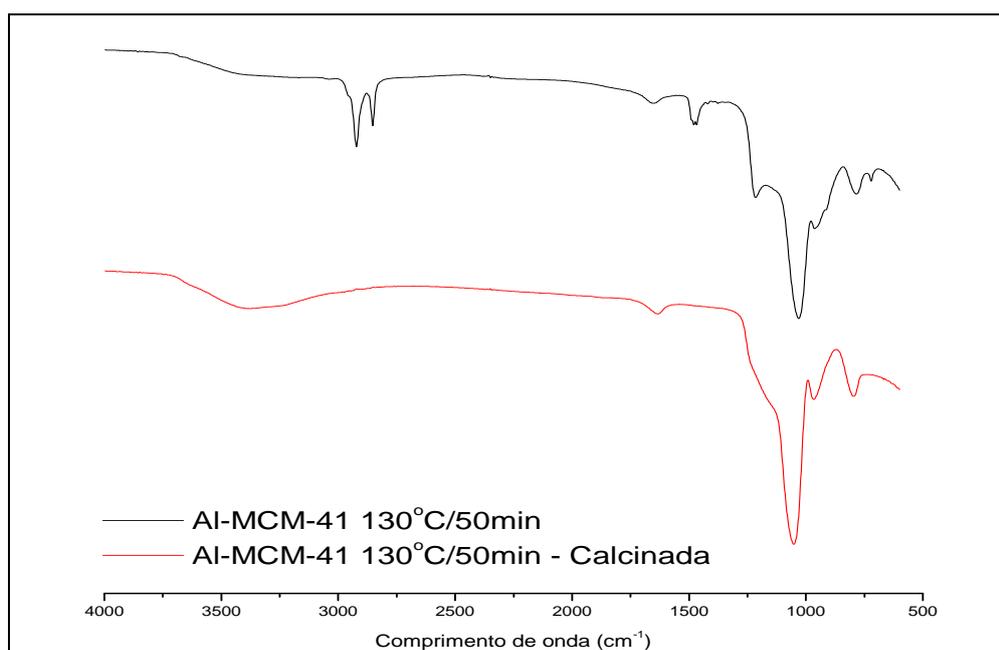
(b)

Na Figura 19 estão apresentados os espectros para a peneira molecular Al-MCM-41 sintetizada, utilizando o processo hidrotérmico de micro-ondas para os métodos 3, 4, 5 e 6.

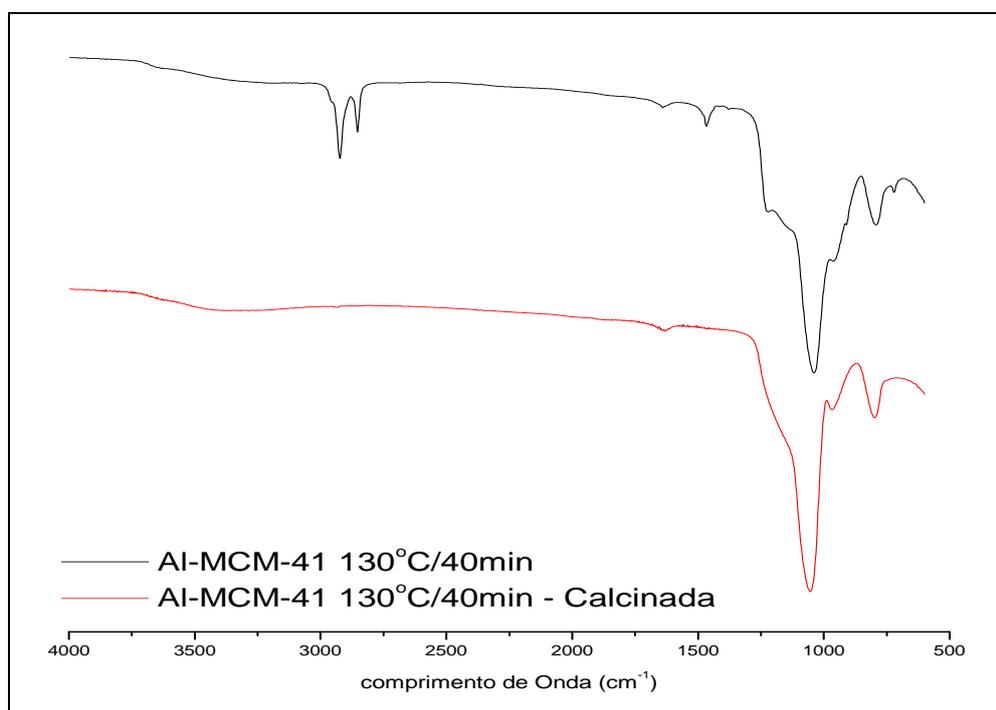
Figura 19 – Espectros no infravermelho obtidos para a Al-MCM-41. (a) Método 3, (b) Método 4, (c) Método 5 e (e) Método 6



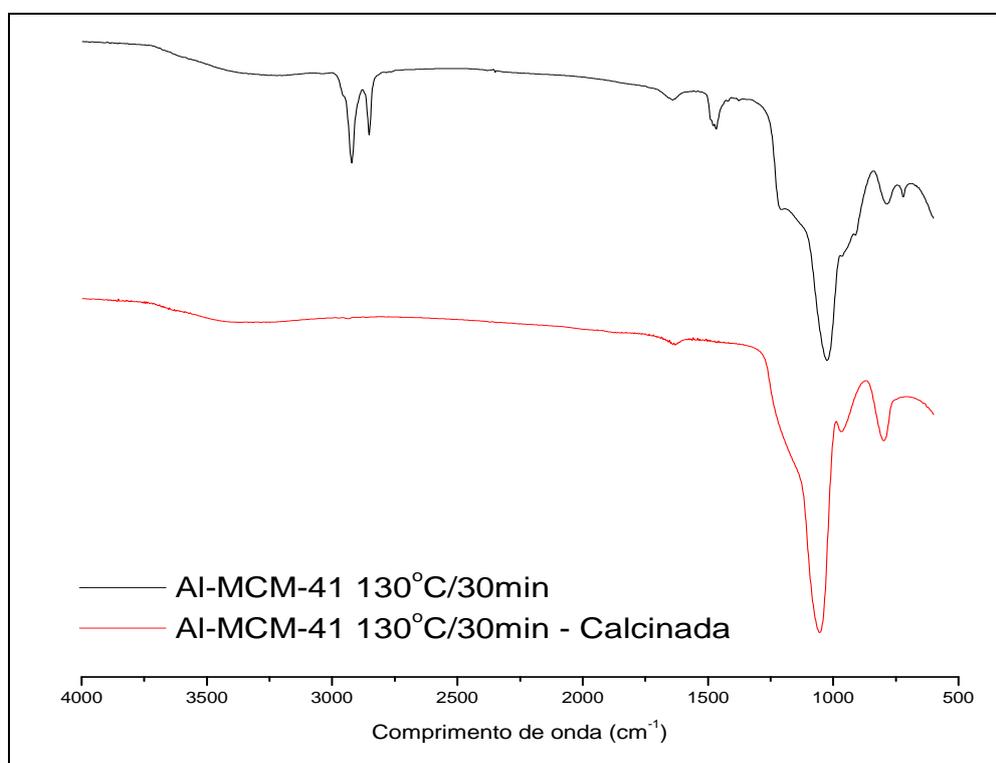
(a)



(b)



(c)



(d)

Observa-se bastante similaridade entre os infravermelhos resultantes para as peneiras moleculares sintetizadas e calcinadas. Os espectros na faixa espectral entre $1200-1000\text{cm}^{-1}$ estão relacionados a adsorção das ligações Si-O-Si e Al-O-Si. Na região próxima a 2930 (CH_3) e 2850cm^{-1} podem ser observadas adsorções fortes alusivas aos estiramentos (C-H) dos íons surfactantes CTA+. Tais absorções desaparecem após o processo de calcinação, indicando a decomposição do direcionados, resultando na formação das cavidades mesoporosas (CASTRO, 2009).

As absorções nas regiões próximas a 1240 e 1070cm^{-1} estão relacionadas a estiramentos assimétricos externos e internos dos grupos siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$). Alguns trabalhos publicados reportaram que a adsorção em 1070cm^{-1} pode estar relacionada com a incorporação do metal Al na rede de materiais sílico-porosos, já para a MCM-41 essas absorções ocorrem na região de 1074cm^{-1} . Esse deslocamento ocorre devido as vibrações simultâneas dos tetraedros SiO_4 e AlO_4 (CASTRO, 2009).

As bandas próximas a região de 800cm^{-1} , podem ser absorções relativas aos estiramentos simétricos dos grupos Si-O.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As peneiras moleculares MCM-41 e Al-MCM-41 foram sintetizadas com sucesso utilizando a nova tecnologia hidrotermal de micro-ondas, pois foi possível reduzir consideravelmente o tempo de síntese do material.

Os difratogramas comprovam que realmente o material desejado foi obtido, sendo possível a identificação dos picos característicos das peneiras moleculares MCM-41 e Al-MCM-41, nos planos (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0).

Para a MCM-41 obtida através do Método 3, observou-se picos característicos bem definidos que comprovam a formação da estrutura, pode-se inferir que a amostra obteve uma melhor organização estrutural e reduziu 47 horas do tempo de síntese.

Para a peneira molecular Al-MCM-4, o método 5 foi o que apresentou melhores resultados em comparação ao processo hidrotermico tradicional, otimizando o tempo de síntese em 95,33 horas.

Os resultados referentes à microscopia eletrônica de varredura mostraram que a MCM-41 é formada por aglomerados de partículas com formas arredondadas. Já a Al-MCM-41 apresentou uma diminuição na simetria e no tamanho das partículas que formam os aglomerados.

Através dos infravermelhos verificou-se que o processo de calcinação removeu o direcionador estrutural comprovado pelo desaparecimento da banda em 1450 e 2920 cm^{-1} .

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Reduzir o tempo de obtenção do gel de síntese para as peneiras moleculares MCM-41 e Al-MCM-41.
- Avaliar a influência das variáveis, tempo e temperatura na síntese de micro-ondas, através do planejamento estatístico.
- Promover a impregnação do cobalto as peneira moleculares MCM-41 e Al-MCM-41, para utilização nas reações de Transterificação e/ou Fischer-Tropsch.

7. REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C., **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicato**. Química Nova, 2002.
- ARENDS, I. W. C. E.; SHELDON, R. A.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. **Oxidative transformations of organic compounds mediated by redox molecular sieves**. Angew. Chem. Int. Ed., v. 36, p. 1144-1163, 1997.
- BECK, J. S.; VANTULLI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. **A new family of mesoporous molecular prepared with liquid crystal templating**. J. Am. Chem. Soc., v. 144, p. 10834 – 10843, 1992.
- BANDYOPADHYAY, M.; GIES, H.; CHIMIE, C. R.; **Synthesis of MCM-48 by microwave-hydrothermal process**, Journal Compyes Rendus Chimie, v. 8, p. 621-626, 2005.
- BEKKUM, H. VAN, FLANIGEN, E. M., JASEN, J. C., **Introduction to zeolite science and practice. Studies In Surfaca Science and Catalysis** Holanda, p.754, v. 58, 1991.
- BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieve**. Jonh Wiley & Sons, p. 771, Nova Iorque, 1974.
- BOND, G. C.; **Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications**, 2^o ed., Clarendon, Oxford, 1987.
- CAI, C.; WANG, H.; HAN, J. **Synthesis and characterization of ionic liquid-functionalized alumino-silicate MCM-41 hybrid mesoporous materials**. Applied Surface Science, v. 257, p. 9802– 9808, 2011.
- CASTRO, K. K. V. **Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e Al-MCM-41 na pirolise do resíduo atmosférico de petróleo**. Natal–RN. Programa de Pós-Graduação em Química. UFRN, 2009. Dissertação de Mestrado. 140 p.
- CELER, E. B.; JARONIEC, M.; **Temperature-programmed microwave-assisted synthesis of SBA-15 ordered mesoporous sílica**, Journal of the American Chemical Society, v. 128, p. 14408-14414, 2006.
- CHEN, X. R.; JU, Y.; MOU, C. Y.; **Direct synthesis of mesoporous sulfated silica-zirconia catalysts with high catalytic activity for biodiesel via esterification**, The Journal of Physical Chemistry C, v. 111, p. 18731-18737, 2007.
- CHEN, C. Y.; BURKETT, S. L.; LI, H. X.; DAVIS, M. E. **Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41**, Microporous Materials, v. 2, p. 27-34, 1993.

CORMA, A., **State of the art and future challenges of zeolites as catalysts.** *Journal of Catalysis*, v. 216, p. 298-312, 2003.

CORMA, A. **Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions.** *Chemical Review*, v. 95, p. 559-624, 1995b.

DUARTE A. C. P.; **Síntese do zeólito VS-1 através do Aquecimento em Microondas e em Estufa Tradicional.** Dissertação de Mestrado da Faculdade de Ciências Químicas, Universidade Complutense de Madrid, 2010.

ESCOBAR, F. A. M.; BATISTA, M. das S.; GONZÁLEZ E. A. U. **Desproporcionamento de tolueno sobre zeólitas tipo mordenita- atividade e seletividade na obtenção de xilenos.** *Química Nova*, 2000.

FASOLO, V. W. **Peneiras moleculares MCM-41 apresentando propriedades ácidas obtidas por várias técnicas.** Dissertação de Mestrado, Seropédica, UFRRJ, 2006.

FILHO, R. C. **Obtenção de Zeólita β Mesoporosa por Síntese Direta.** Rio de Janeiro, UFRJ, 2011.

GERCES, J. M.; **On void fraction and the nature of porous solids.** *Advanced materials*, v. 8, p. 434-437, 1996.

GIANNETTO, G. P. **Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriais,** Editorial Innovación Tecnológica Edit, 1990.

GOMES, A. F. **Isomerização do n Hexano por Platina Suportada na Zeólita H-SZM-5: Efeito do Teor de Alumínio.** São Paulo, UFSCar, 2011.

GOMES, E. L. **Síntese de Peneiras moleculares contendo Nióbio ou Titânio e aplicação em epoxidação catalítica. 2005.** Tese de Doutorado em Engenharia Química – Universidade Federal de São Carlos.

GONÇALVES, M. C., **Observation of a Non-constant mean Curvature Interface in a ABC Triblock Copolymer.** *Macromolecules*, V.26, P.2636-2640, 1993.

HAQUE, K. E.; **Microwave energy for mineral treatment processes- a brief review international journal of mineral processing.** 1999.

HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. **Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials.** *Angewandte Chemie-international*, Weinheim, v 45, n° 20, p. 3216-3251, 2006.

HWANG, Y. K.; LEE, U. H.; CHANG, J. S.; KWON, Y. U. ; PARK, S. E.; **Microwave induced fabrication of MFI zeolite crystal films onto various metal oxide substrates.** *Chem. Lett.* Vol. 34, p. 1596-1597, 2005.

KIM, S.; ZHANG, W.; PINNAVAIA, T. J. **Catalytic oxidation of styrene by manganese(II) bipyridine complex cations immobilized in mesoporous Al-MCM-41**, v. 43, p. 149-154, 1997.

LAHA, S. C.; GLASER, R.; **Characterization and catalytic performance of [Cr] MCM-48 prepared by either classical or microwave heating**, Journal Microporous and Mesoporous Materials, v.99, p. 159-166, 2007.

LAWRENCE, M. J. **Surfactante systems: their use in drug delivery**. Chemical Society Reviews, v.23, p. 417-424, 1994.

LEE, J. S.; TAVLARIDES, L. L. ISEC 2002: **International Solvent Extraction Conference**; Cape Town; South Africa; 17-21 Mar. 2002. Pp 512-512. 2000.

LECHERT, H. **The pH-value and its importance for the crystalization of zeolites**. In: ROBSON, H. (Ed.) Verified syntheses of zeolitic materials. 2. Ed., Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2001. P. 33-38.

LIEPOLD, A.; ROOS, K.; RESCHETILOWSKI, W. **Mesoporous MCM-41 materials-effect of acidity and porosity on catalytic properties**. Chemical Engineering Science, v. 51, n.11 p. 3007-3012, 1996.

LI, Y.; YANG, W.; **Microwave synthesis of zeolite membranes: A review**, v. 316, p. 3-17, 2008.

LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. p. 36, Rio de Janeiro, 1995.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. **Modificação de Zeólitas para Uso em Catálise**. In: Quim. Nova, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.

MACEDO, J. L. **Preparação e Caracterização de Materiais com Base Zeolítica para Aplicação em Catálise**. Tese de Doutorado, p. 127, Brasília, Unb, 2007.

MARCILLA, A.; BELTRAN, M.; SIURANA, A. G.; MARTINEZ, I.; BERENQUER, D., **Catalytic effect of MCM-41 on the pyrolysis and combustion processes of tobacco. Effect of the aluminium content**, v. 518, p. 47-52, 2011.

MASEL, R. **Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces**. Wiley Series in Chemical Engineering. 1st Ed., 1996.

MIRANDA, A.C, **Síntese e Impregnação de Peneiras Moleculares Fe MCM-41 derivada de Sílica de Casca de Arroz**. Dissertação de Mestrado, Natal, UFRN, 2011.

NAIK, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K. & Dalai, A. K., **Production of First and Second Generation Biofuels: A Comprehensive Review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 14, p. 578, 2010.

NAGY, J. B. BODART, P.; HANNUS, I.; KIRICSI, I. **Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials**. 1 ed. Szeged, Hungary: DecaGen Ltd., 192p. 1998.

NÉLIO, das G. de A. da M. R.; MONTE B. de M. M.; PAIVA, R. P. P. **Zeólitos Naturais. Rochas Minerais Industriais: Usos e especificações**, p. 889-915, 2008.

NOGUEIRA, A. R.; FLORES, É. M. de M; Krug, F. J.; KNAPP, G.; NÓBREGA, J. de A; BARIN, J. S. **Métodos de composição de amostras**. Cap 5. 2003.

OLIVEIRA, A. L. M. de; **Nanoestruturas de Óxido de Zinco obtidas pelo Método Hidrotermal de Microondas Doméstico**. 2009, 68 f. Dissertação (Tese de mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

OLIVEIRA, E.C.; GIANOTTI, E.; COLUCCIA, S.; PASTORE, H.; MARCHESE, L., **Synthesis and surface properties of Ti-containing mesoporous aluminophosphates. A comparison with Ti-grafted mesoporous silica Ti-MCM-41**, v. 349, p. 259-264, 2003.

OLIVEIRA, **Decomposição de NO em cobre suportado sobre zeólita. Dissertação de mestrado**, Porto Alegre, UFRGS, 2002.

PARK, S. E.; KIM, D.S.; CHANG, J.S.; KIM, W. Y.; **Synthesis of MCM-41 using microwave heating with ethylene glycol**, *Journal Microporous and Mesoporous Materials*, v. 44, p. 3001-308, 1998.

PARK, S.S.; PARK, J.; PARK, J. H.; HONG, S.S.; PARK, H. C.; LEE, G. D.; **The preparation of fibrous MCM-41 using microwave heating**, *Journal Key Engineering Materials*, v. 1, p. 1316-1319, 2007.

Revista Metalurgia e Materiais, v. 63, Ed.579, 2007.

ROMANNIKOV, V. N.; FENELONOV, V. B.; PAUKSHTIS, E. A.; DEREVYANKIN, A. Y.; ZAIKOVSKII, V. I.; Mesoporous basic zirconium sulfate: structure, acidic properties and catalytic behavior, *Journal Microporous and Mesoporous Materials*, v. 21, p. 411-419, 1998.

SALIBA, F. L. **Interação do Complexo Luminescente [Eu(tta)₃] com sílica mesoporosa**. Dissertação de Mestrado, Ilha Solteira, UNESP, 2009.

SANSEVERINO, A. M. **Micro-ondas em síntese orgânica**. *Química Nova*, Vol. 25, Nº. 4, p.660-667, 2002.

SHUMACHER, K.; GRUN, M.; UNGER, K. K.; **Novel synthesis of spherical MCM-48**, *Journal Microporous and Mesoporous Materials*, v. 27, p. 201-206, 1999.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011

SOUSA, B. V. **Desenvolvimento de Catalisadores (Co/MCM-41) Destinados à Reação de Fischer-Tropsch.** Tese de Doutorado, Campina Grande, UFCG, 2009.

SOLER-LLLIA, G.J. de A. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. **Chemical Strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures.** Chemical Reviews, New York, V. 102, n 11, p. 4093-4138, 2002.

THOMPSON, R. W. **Nucleation, growth, and seeding in zeolite synthesis.** In: ROBSON, H. (Ed.) *Verified syntheses of zeolitic materials.* 2. Ed., Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2001. P. 21-23.

TSCHERNICH, R. W. **Zeolites of the world.** Geoscience Press Inc., p. 563, Phoenix, 1992.

WATKINS, K. W.; J. **Chem. Educ.**, v.60, p.1043, 1983.

XIA, M.; LONG, M.; YANG, Y.; CHEN, C. CAI, W.; ZHOU, B., **A highly active bimetallic of oxides catalyst supported on Al-containing MCM-41 for Fenton oxidation of phenol solution,** v.110, p. 118-124, 2011.

YUAN, C.; HONG-JUAN, W.; ZHI-NING, X.; **Advances in microwave assisted synthesis of ordered mesoporous materials,** v.19, p.656-664, 2009.

ZANJANCHI, M. A.; ASGARI, S., **Incorporation of aluminum into the framework of mesoporous MCM-41: the contribution of diffuse reflectance spectroscopy,** v. 171, p. 277-282, 2004.

ANEXOS

ANEXO I – Planilha de cálculo para a preparação da peneira molecular mesoporosa MCM-41.

Síntese do material [CTA]Si-MCM-41

1 TEOS : 0,15 CTABr : 19,4 NH ₃ : 82,5 H ₂ O						
Composição:						
Preto= valor fixo	Azul = Resultado		Vermelho= variável indep.			
N.º de autoclaves:	8	unidades				
Massa de Gel	100	g				
Reagentes	Proporção	MM (g.mol ⁻¹)	m (g)	% mássica	Massa (g) no meio reacional	
TEOS	1	208,29	208,29	0,100	10,02	g
CTABr	0,15	364,45	54,67	0,026	2,63	g
NH ₃	19,40	17,02	330,19	0,159	15,88	g
H ₂ O total	82,5	18,01	1485,83	0,715	71,47	g
		Soma=	2078,97		100,00	g

Massas que devem ser pesadas		
TEOS	10,02	g
CTABr	2,63	g
NH ₃ (*)	63,53	g
Al ₂ O ₃	0,00	g
H ₂ O	23,82	g

(*) 75% da solução de NH₄OH é água

Solução NH ₄ OH (25% NH ₃)		
m NH ₃	15,88	g
mH ₂ O	47,65	g
Solução NH ₄ OH	63,53	g
Densidade da Sol. NH ₄ OH	0,90	g/mL
Vol. Sol. NH ₄ OH	70,59	mL
Água Extra	23,82	g

Preparação:

- Dissolva **63,53** g de solução de NH₄OH **2,63** g de CTMABr em **23,82** g de água deionizada.
- Agite à temperatura de 60°C até obtenção de solução incolor.
- Adicionar **10,02** g de TEOS a esta solução e homogeneizar lentamente.
- Manter 2 h sob agitação.

ANEXO II – Planilha de cálculo para a preparação da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41.

Síntese do material [CTA]Si-Al-MCM-41

Composição: 1 TEOS : 0,24 CTABr : 0,3 NH ₃ : 150 H ₂ O : 0,04 Al ₂ O ₃						
Preto= valor fixo	Azul = Resultado		Vermelho= variável indep.			
N.º de autoclaves:	8	unidades				
Massa de Gel	100	g				
Reagentes	Proporção	MM (g.mol ⁻¹)	m (g)	% mássica	Massa (g) no meio reacional	
TEOS	1	208,29	208,29	0,069	6,93	g
CTABr	0,24	364,45	87,47	0,029	2,91	g
NH ₃	0,30	17,02	5,11	0,002	0,17	g
H ₂ O total	150	18,01	2701,50	0,899	89,86	g
Al ₂ O ₃	0,04	101,96	4,08	0,001	0,14	
		Soma=	3006,44		100,00	g

Massas que devem ser pesadas		
TEOS	6,93	g
CTABr	2,91	g
NH ₃ (*)	0,68	g
Al ₂ O ₃	0,14	g
H ₂ O	89,35	g

(*) 75% da solução de NH₄OH é água

Solução NH ₄ OH (25% NH ₃)		
m NH ₃	0,17	g
m H ₂ O	0,51	g
Solução NH ₄ OH	0,68	g
Densidade da Sol. NH ₄ OH	0,90	g/mL
Vol. Sol. NH ₄ OH	0,75	mL
Água Extra	89,35	g

Preparação:

- Dissolva **0,68** g de solução de NH₄OH **2,91** g de CTMABr em **89,35** g de água deionizada. Acrescente **0,14** g de Al₂O₃.
- Agite à temperatura de 30°C até obtenção de solução incolor.
- Adicionar lentamente **6,93** g de TEOS a esta solução e homogeneizar.
- Manter 2 h sob agitação.